



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Ravenna Maria Monteiro Barros

**INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO
DE POÇOS DE PETRÓLEO EM FORMULAÇÕES CERÂMICAS**

**Natal
2015**

Ravenna Maria Monteiro Barros

**INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO
DE POÇOS DE PETRÓLEO EM FORMULAÇÕES CERÂMICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jaquelígia Brito da Silva

Natal
2015

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Barros, Ravenna Maria Monteiro.

Incorporação do resíduo de cascalho de perfuração de poços de petróleo em formulações cerâmicas / Ravenna Maria Monteiro Barros. – Natal, RN, 2015.

107f.

Orientador: Wilson Acchar.

Co-orientador: Jaquélia Brito da Silva.

Dissertação (Mestrado). – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

1. Cerâmica vermelha. 2. Cascalho de perfuração. 3. Resíduo.
I. Acchar, Wilson. II. Silva, Jaquélia Brito da.

RN/UF/BCZM

CDU: 666.3

RAVENNA MARIA MONTEIRO BARROS

**INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO
DE POÇOS DE PETRÓLEO EM FORMULAÇÕES CERÂMICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação, em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wilson Acchar – Orientador

Prof^a. Dr^a. Jaquelígia Brito da Silva – Co-Orientadora

Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas – Examinador Interno (UFRN)

Prof. Dr. Vamberto Monteiro da Silva – Examinador Externo (IFPB)

Natal, 20 de abril de 2015.

INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO EM FORMULAÇÕES CERÂMICAS

Ravenna Maria Monteiro Barros

Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jaquéligia Brito da Silva

RESUMO

Durante suas operações, a indústria petrolífera gera uma grande quantidade de resíduos, dentre eles, o cascalho de perfuração. O controle dos impactos ambientais causados devido a esses resíduos representa um grande desafio. Tais impactos podem ser minimizados quando é dado um gerenciamento adequado, sendo convenientemente tratados e corretamente dispostos ou quando reciclados. As propriedades dos materiais cerâmicos podem ser fortemente influenciadas quando adicionado um resíduo à sua composição. Este trabalho tem como objetivo estudar a incorporação do resíduo de cascalho de perfuração de poços de petróleo na massa padrão para fabricação de cerâmica vermelha proveniente de uma indústria cerâmica do município de São Gonçalo do Amarante/RN. O sucesso da incorporação pode minimizar custos na produção das peças cerâmicas e diminuir os impactos ambientais gerados pelo resíduo. As matérias-primas utilizadas foram coletadas e caracterizadas, sendo formuladas com os percentuais de 0, 20 e 40% em substituição de massa por resíduo, foram sinterizadas nas temperaturas de 900, 1.010 e 1.120 °C utilizando patamares de queima de 30min, 1h30min e 2h30min com base em um planejamento fatorial 2³. Em seguida amostras foram submetidas aos ensaios de Absorção de Água, Retração Linear de Queima, Tensão de Ruptura à Flexão, Porosidade Aparente, Massa Específica Aparente e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção de ruptura. Os resultados mostraram que é possível a utilização do resíduo para a fabricação de produtos da cerâmica vermelha (telhas, tijolos maciços e tijolos furados) substituindo-se a argila em até 40%, atendendo aos requisitos exigidos pela norma e pela literatura para as propriedades tecnológicas do produto final.

Palavras-chave: resíduo; cascalho de perfuração; cerâmica vermelha; fluido de perfuração.

INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO EM FORMULAÇÕES CERÂMICAS

Ravenna Maria Monteiro Barros

Adviser: Prof. Dr. Wilson Acchar

Co-Adviser: Prof^a. Dr^a. Jaquelígia Brito da Silva

ABSTRACT

During its operations, the oil industry generates a lot of waste, including gravel from drilling. Control of environmental impacts caused by this waste represents a major challenge. Such impacts can be minimized when it is given an appropriate management by being properly treated and properly disposed or recycled. The properties of these materials can be greatly influenced when a waste is added to its composition. This work aims to study the incorporation of gravel waste oil-well drilling in the standard body for production of red ceramic from a ceramic industry in São Gonçalo do Amarante / RN. The success of the incorporation can minimize costs in the production of ceramic pieces and reduce the environmental impacts caused by waste. The raw materials used were collected, characterized, and formulated with the percentages of 0%, 20% and 40% by weight of substitution of residue were synthesized at temperatures of 900, 1.010 and 1.120 °C using 30 minute firing intervals, 1 hour and 30min and 2 hours and 30 minutes, based on a factorial design 2³. Samples were then subjected to the tests of Water Absorption, Linear Retraction Firing, Flexural Rupture Strength, Apparent Porosity and Apparent Specific mass and Scanning Electron Microscopy (SEM) of break section. The results showed that the use of the residue for the manufacture of the ceramic products is possible (tiles, bricks and massive hollow bricks) replacing the clay to 40%, meeting the requirements of the standard and the literature for the technological properties of the final product.

Key-words: residue; drill cuttings; red ceramic; drilling fluid.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe que, além do amor incondicional, me deu os primeiros ensinamentos, a educação, a integridade e a perseverança. Ao meu pai, que hoje se encontra com Deus. Gostaria de dedicar e reconhecer a vocês, minha imensa gratidão e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, pela vida, por me guiar em todos os caminhos e por ter me dado forças para enfrentar as dificuldades, sem ele nada seria possível.

À minha mãe, irmãos e marido, pelo amor concedido diariamente, por me apoiarem sempre em minhas escolhas, pelas palavras de incentivo e por compreenderem os momentos de ausência.

Aos meus sobrinhos, que me trazem alegria em todos os momentos de convívio.

Ao meu irmão, Prof. Eduardo Lins, por ser meu maior incentivador e espelho para prosseguir nessa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Wilson Acchar, por ter me acolhido no momento em que mais precisei, pelo apoio e acompanhamento durante o desenvolvimento desta pesquisa.

À minha co-orientadora, Prof.^a Jaquelígia Silva, pela confiança, por ter dado as primeiras diretrizes para iniciar esta pesquisa e por ter me acompanhado e apoiado na etapa final.

À Prof.^a Maria das Vitórias, pelos conselhos, incentivo e apoio que me foi concedido, desde o início dessa jornada.

Ao Prof. Vamberto Monteiro, pelo incentivo, conselhos e troca de conhecimento.

Ao Prof. Carlos Alberto Paskocimas, pela parceria e utilização dos laboratórios em outros trabalhos que serviram como base para o início desta pesquisa.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PEC), pelas contribuições, ensinamentos e conhecimentos compartilhados.

À Wanessa Neves, pela contribuição com o ensino do uso do programa estatístico.

Ao pessoal do Laboratório de Materiais de Construção da UFRN, Prof. Paulo Alysson e os técnicos Francisco (Sr. Chico) e Sandro, pela contribuição no uso do laboratório e na realização dos ensaios.

Aos colegas do Laboratório de Propriedades Físicas e Materiais Cerâmicos (LaPFiMC) pelo auxílio na realização dos experimentos e troca de conhecimentos.

Aos colegas do mestrado pelo convívio e atividades realizados juntos, especialmente ao amigo Neuber Araújo, pela troca de conhecimentos, pelos estudos, pelas pesquisas que realizamos juntos e pelo incentivo.

Ao Departamento de Engenharia Civil, ao Departamento Engenharia de Materiais e ao Departamento de Física, pela utilização dos laboratórios para realização dos ensaios. E também aos técnicos e bolsistas desses laboratórios.

À Rafaela e às bolsistas da secretaria do PEC, pelo atendimento e simpatia sempre que precisei de auxílio.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Sumário

CAPÍTULO 1	1
1 Introdução	1
1.1 Relevância	2
1.2 Justificativa	2
1.3 Objetivos da pesquisa	3
1.3.1 Objetivo geral	3
1.3.2 Objetivos específicos	3
CAPÍTULO 2	5
2 Revisão da literatura	5
2.1 Materiais cerâmicos	5
2.1.1 Tipos	6
2.1.2 Propriedades	8
2.1.3 Matéria-prima	9
2.1.4 Cerâmica vermelha	10
2.1.5 Incorporação de resíduos na cerâmica vermelha	13
2.2 Indústria petrolífera	15
2.2.1 Perfuração de poços de petróleo	17
2.2.2 Fluidos de perfuração	18
2.2.3 Cascalho de perfuração	20
2.2.4 Incorporação de cascalho de perfuração em materiais de construção	23
2.3 Planejamento experimental	26
2.3.1 Planejamento fatorial	28
2.3.2 Metodologia de Superfície de Resposta	30
CAPÍTULO 3	31
3 Materiais e Métodos	31
3.1 Matérias-primas	33
3.1.1 Argila	33
3.1.2 Resíduo	33
3.2 Ensaio preliminares	34
3.2.1 Análises térmicas	34
3.2.2 Dilatometria	34
3.3 Caracterização das matérias-primas	35
3.3.1 Análise granulométrica	35
3.3.2 Análise da plasticidade	35
3.3.3 Análise química por fluorescência de raios X	35
3.3.4 Análise mineralógica por difração de raios X	36
3.3.5 Análises térmicas	36
3.4 Formulações das amostras utilizando o planejamento experimental	36
3.5 Preparação das amostras	39
3.6 Obtenção das Propriedades Tecnológicas	40
3.6.1 Absorção de água	40

3.6.2 Porosidade aparente	40
3.6.3 Massa específica aparente.....	41
3.6.4 Retração linear de queima	41
3.6.5 Tensão de ruptura á flexão.....	42
3.6.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	42
3.7 Otimização das respostas com o planejamento estatístico.....	43
CAPÍTULO 4.....	45
4 Resultados e discussões	45
4.1 Ensaios preliminares.....	45
4.1.1 Análise térmica	45
4.1.2 Dilatometria	46
4.2 Caracterização das matérias-primas.....	47
4.2.1 Análise granulométrica.....	47
4.2.2 Análise de plasticidade.....	49
4.2.3 Análise química por fluorescência de raios X.....	50
4.2.4 Análise mineralógica por difração de raios X	52
4.2.5 Análises térmicas	56
4.3 Propriedades tecnológicas	57
4.3.1 Otimização dos resultados com o planejamento estatístico	60
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	91
CAPÍTULO 5.....	99
5 Conclusões.....	99
5.1 Conclusões.....	99
5.2 Recomendações	100
Referências Bibliográficas	101
Anexos	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Histórico de Produção de Petróleo Nacional.....	17
Figura 2.2 - Esquema de uma sonda rotativa.....	18
Figura 2.3 - Sistema de tratamento de lama	21
Figura 2.4 - Comportamento projetado baseando-se nas observações disponíveis quando existe um comportamento não linear na resposta: (a) sem ponto central e (b) com ponto central.	29
Figura 3.1 - Fluxograma do Experimento	32
Figura 4.1 - Análise térmica TG/DTA do resíduo.....	45
Figura 4.2 - Análise térmica TG/DTA do resíduo pós tratamento térmico	46
Figura 4.3 - Análise dilatométrica da amostra sem resíduo e com 20% de resíduo..	47
Figura 4.4 - Curva granulométrica da massa cerâmica	48
Figura 4.5 - Curva granulométrica do resíduo	48
Figura 4.6 - Difratoograma da massa cerâmica	53
Figura 4.7 - Difratoograma do resíduo pós tratamento térmico	53
Figura 4.8 - Difratoogramas das formulações A e C	54
Figura 4.9 - Difratoogramas das formulações E e G	55
Figura 4.10 - Difratoograma da formulação J	55
Figura 4.11- Análises Térmicas da Massa Cerâmica	56
Figura 4.12 - Análises Térmicas do Resíduo.....	57
Figura 4.13 - Diagrama de Pareto para Porosidade Aparente	63
Figura 4.14 - Diagrama de Pareto para Absorção de Água.....	63
Figura 4.15 - Diagrama de Pareto para Massa Específica Aparente	64
Figura 4.16 - Diagrama de Pareto para Retração Linear de Queima	65
Figura 4.17 - Diagrama de Pareto para Tensão de Ruptura à Flexão.....	66
Figura 4.18 - Valores Observados x Valores Previstos para Porosidade Aparente ..	70
Figura 4.19 - Valores Observados x Valores Previstos para Absorção de Água.....	70
Figura 4.20 - Valores Observados x Valores Previstos para Massa Específica Aparente.....	71
Figura 4.21 - Valores Observados x Valores Previstos para Retração Linear de Queima.....	71
Figura 4.22 - Valores Observados x Valores Previstos para Tensão de Ruptura à Flexão.....	72
Figura 4.23 - Superfície de resposta para PA (%) em função de PR e TS.....	74
Figura 4.24 - Curvas de nível para PA (%) em função de PR e TS.....	75
Figura 4.25 - Superfície de resposta para PA (%) em função de PR e PQ	75
Figura 4.26 - Curvas de nível para PA (%) em função de PR e PQ	76
Figura 4.27 - Superfície de resposta para PA (%) em função de TS e PQ	76
Figura 4.28 - Curvas de nível para PA (%) em função de TS e PQ	77
Figura 4.29 - Superfície de resposta AA (%) em função de PR e TS.....	78
Figura 4.30 - Curvas de nível para AA (%) em função de PR e TS.....	78

Figura 4.31 - Superfície de resposta AA (%) em função de PR e PQ	79
Figura 4.32 - Curvas de nível para AA (%) em função de PR e PQ	79
Figura 4.33 - Curvas de nível para AA (%) em função de PR e PQ	80
Figura 4.34 - Curvas de nível para AA (%) em função de TS e PQ	80
Figura 4.35 - Superfície de resposta MEA (g/cm ³) em função de PR e TS	81
Figura 4.36 - Curvas de nível para MEA (g/cm ³) em função de PR e TS	82
Figura 4.37 - Superfície de resposta MEA (g/cm ³) em função de PR e PQ.....	82
Figura 4.38 - Curvas de nível para MEA (g/cm ³) em função de PR e PQ	83
Figura 4.39 - Superfície de resposta MEA (g/cm ³) em função de TS e PQ.....	83
Figura 4.40 - Curvas de nível para MEA (g/cm ³) em função de TS e PQ.....	84
Figura 4.41 - Superfície de resposta RLQ (%) em função de PR e TS	85
Figura 4.42 - Curvas de nível para RLQ (%) em função de PR e TS	85
Figura 4.43 - Superfície de resposta RLQ (%) em função de PR e PQ.....	86
Figura 4.44 - Curvas de nível para RLQ (%) em função de PR e PQ	86
Figura 4.45 - Superfície de resposta RLQ (%) em função de TS e PQ	87
Figura 4.46 - Curvas de nível para RLQ (%) em função de TS e PQ.....	87
Figura 4.47 - Superfície de resposta TRF (MPa) em função de PR e TS.....	88
Figura 4.48 - Curvas de nível para TRF (MPa) em função de PR e TS	89
Figura 4.49 - Superfície de resposta TRF (MPa) em função de PR e PQ.....	89
Figura 4.50 - Curvas de nível para TRF (MPa) em função de PR e PQ.....	90
Figura 4.51 - Superfície de resposta TRF (MPa) em função de TS e PQ	90
Figura 4.52 - Curvas de Nível para TRF (MPa) em função de TS e PQ.....	91
Figura 4.53 - MEV das superfícies de fratura: (a) Formulação A, (b) Formulação C, (c) Formulação E, (d) Formulação G e (e) Formulação J.....	93
Figura 4.54 - (a) MEV das superfícies de fratura da Formulação A (b) EDS Ponto A (c) EDS Ponto B.....	94
Figura 4.55 - (a) MEV das superfícies de fratura da Formulação C (b) EDS Ponto A (c) EDS Ponto B.....	95
Figura 4.56 - (a) MEV das superfícies de fratura da Formulação E (b) EDS Ponto A (c) EDS Ponto B.....	96
Figura 4.57 - MEV das superfícies de fratura da Formulação G (b) EDS Ponto A (c) EDS Ponto B	97
Figura 4.58 - MEV das superfícies de fratura da Formulação J (b) EDS Ponto A (c) EDS Ponto B	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Distribuição por Estado da produção nacional de cerâmica vermelha ..	12
Tabela 2.2 - Índices de produção da indústria potiguar de cerâmica vermelha.....	13
Tabela 2.3 - Volume médio de cascalho gerado de algumas regiões	22
Tabela 3.1 - Formulações Experimentais	37
Tabela 3.2 - Fatores codificados	38
Tabela 3.3 - Matriz codificada do planejamento	38
Tabela 4.1 - Plasticidade das matérias-primas.....	49
Tabela 4.2 – Composição química das matérias-primas.....	50
Tabela 4.3 - Composição química das formulações sinterizadas.....	51
Tabela 4.4 - Resultado das Propriedades Tecnológicas	58
Tabela 4.5 - Propriedades físico-mecânicas requeridas para a aplicação em cerâmica vermelha.	59
Tabela 4.6 - Possibilidades de Utilização das Formulações em Produtos Cerâmicos	59
Tabela 4.7 – Matriz de Planejamento.....	60
Tabela 4.8 - Tabela ANOVA para Porosidade Aparente	68
Tabela 4.9 - Tabela ANOVA para Absorção de Água	68
Tabela 4.10 - Tabela ANOVA para Massa Específica Aparente	68
Tabela 4.11 - Tabela ANOVA para Retração Linear de Queima.....	69
Tabela 4.12 - Tabela ANOVA para Tensão de Ruptura à Flexão	69
Tabela 4.13 - Valores experimentais x valores calculados.....	73

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (3.1).....	40
Equação (3.2).....	40
Equação (3.3).....	41
Equação (3.4).....	41
Equação (3.5).....	42
Equação (4.1).....	61
Equação (4.2).....	61
Equação (4.3).....	61
Equação (4.4).....	61
Equação (4.5).....	61

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA – Absorção de Água

ABC – Associação Brasileira de Cerâmica

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AG – Análise Granulométrica

ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica

ANICER – Associação Nacional da Indústria Cerâmica

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – Instituto Americano de Petróleo

bbl – Barris por dia

CTGÁS – Centro de Tecnologias do Gás

D₁₀ – Diâmetro Efetivo

D₃₀ – Diâmetro Equivalente à Porcentagem de 30% de Solo que Passa

D₆₀ – Diâmetro Equivalente à Porcentagem de 60% de Solo que Passa

DRX – Difractometria de raios X

DTA – Análise Térmica Diferencial

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

F_{cal} – F Calculado

FRX – Fluorescência de raios X

F_{tab} – F Tabelado

GL – Grau de Liberdade

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IP – Índice de Plasticidade

INT – Instituto Nacional de Tecnologia

LL – Limite de Liquidez

LP – Limite de Plasticidade

Mbbl – Mil barris por dia

MEA – Massa específica Aparente

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MPa – Mega Pascal

MQ – Média Quadrática

PA – Porosidade Aparente

PR – Percentual de Resíduo

PQ – Patamar de Queima

R² – R Quadrático

RLQ – Retração Linear de Queima

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

SQ – Soma Quadrática

TG – Análise Termogravimétrica

TRF – Tensão de Ruptura à Flexão

TS – Temperatura de Sinterização

CAPÍTULO 1

1 Introdução

Durante suas operações a indústria petrolífera produz efluentes líquidos, gasosos e resíduos sólidos, que se podem ser nocivos ao meio ambiente e à saúde pública, sendo minimizados quando um gerenciamento adequado é utilizado, quando convenientemente tratados e adequadamente dispostos ou quando reciclados.

Ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia. Hoje, com o advento da petroquímica, além de grande utilização dos seus derivados, centenas de novos compostos são produzidos, muitos deles diariamente utilizados, como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Com isso, o petróleo, além de produzir combustível, passou a ser imprescindível às facilidades e comodidades da vida moderna, dessa forma, observa-se a alta necessidade de exploração do petróleo e conseqüentemente alta geração do resíduo (THOMAS, 2001).

Na exploração e produção de petróleo em terra (*onshore*), a perfuração é realizada através de uma sonda de perfuração, constituída de uma estrutura metálica de mais de 40 metros de altura (a torre) e de equipamentos especiais. No processo de perfuração é utilizado um fluido de perfuração a fim de manter a pressão ideal no poço, sustentar suas paredes evitando seu desmoronamento, remover os detritos da rocha perfurada e para lubrificar e resfriar a broca.

O fluido de perfuração, em sua composição, pode ser à base de água, à base de óleo ou à base de ar. Nesta pesquisa será utilizado o resíduo gerado pelo fluido produzido à base de água. Ao final do processo de perfuração o resíduo é gerado através da separação dos detritos de rocha perfurada do fluido de perfuração, originando o resíduo de cascalho de perfuração. Por se tratar de uma atividade corriqueira no setor de exploração de poços de petróleo, o resíduo é gerado de

forma abundante, representando um problema para a indústria de petróleo, que é a responsável por sua geração.

Atualmente, os meios de disposição final do resíduo são onerosos e possuem capacidade reduzida, frente à crescente geração atual. O reaproveitamento pode ser uma alternativa economicamente viável para a indústria petrolífera e ambientalmente correta.

Nesta pesquisa será realizada a incorporação desse resíduo em material cerâmico, nos percentuais de 0, 20 e 40% em relação à massa, avaliando a sua influência nas propriedades da cerâmica. As propriedades a serem avaliadas serão Absorção de Água, Retração Linear de Queima, Tensão de Ruptura à Flexão, Porosidade Aparente, Massa Específica Aparente e MEV da seção de ruptura.

1.1 Relevância

O estudo tem relevância para as companhias de petróleo, o meio ambiente e a saúde pública, devido aos impactos ambientais, doenças e prejuízos financeiros, que podem ser causados pela ausência de controle, por parte da indústria petrolífera ou mau gerenciamento dos resíduos obtidos pelo processo de perfuração dos poços de petróleo. Além da questão ambiental, também pode contribuir para a indústria da construção civil, caso os resultados se mostrem favoráveis nos novos materiais obtidos através da incorporação do resíduo em estudo.

1.2 Justificativa

A busca por melhoria nas propriedades dos materiais de construção tem sido tópicos de pesquisas em todo o mundo. Atualmente estuda-se cada vez mais a possibilidade de incorporação de resíduos nas formulações de massa cerâmica, devido às suas características e natureza heterogênea, com um vasto espectro de composições, permitindo a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em elevados percentuais. Dessa forma, a Indústria de Cerâmica Vermelha pode ter um papel relevante como receptora de resíduos sólidos visando sua disposição final.

Essa incorporação, se feita de maneira criteriosa, permite dar um destino ambientalmente correto para o resíduo em estudo, já que as indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem certa quantidade de resíduos que nem sempre conseguem ser reaproveitados ou têm seu destino final adequado. A proposta de ampliar a utilização de resíduos atende perfeitamente às demandas por uma sociedade mais sustentável. Algumas adições já vêm sendo estudadas, tais como: casca de arroz, resíduo de construção civil, cinza do bagaço da cana de açúcar, lodo de ETE, dentre outros.

1.3 Objetivos da pesquisa

1.3.1 Objetivo geral

Avaliar a influência da incorporação do resíduo de cascalho de perfuração de poços de petróleo, em laboratório, sobre as propriedades do material cerâmico.

1.3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o resíduo de cascalho de perfuração e a argila, em função de suas propriedades físicas, químicas, térmicas e granulométricas;
- Avaliar a possibilidade de utilização do resíduo de cascalho de perfuração de poços de petróleo em formulações cerâmicas atendendo aos requisitos exigidos pela literatura e pela Norma Brasileira para materiais cerâmicos;
- Obter as superfícies de respostas que possibilitem a obtenção dos resultados das propriedades tecnológicas quando utilizadas variáveis diferentes das experimentadas, porém dentro da faixa experimental realizada nessa pesquisa;
- Avaliar as propriedades de absorção de água, retração linear de queima, tensão de ruptura à flexão, porosidade aparente e massa específica aparente para as formulações estudadas;

- Avaliar a microestrutura das peças cerâmicas produzidas;
- Comparar os resultados obtidos nos peças cerâmicas com substituição do resíduo com os resultados pertinentes à peça cerâmica produzida com a massa cerâmica pura.

CAPÍTULO 2

2 Revisão da literatura

2.1 Materiais cerâmicos

O termo “cerâmica” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, isso indica que as propriedades desejáveis destes materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico a altas temperaturas. (CALLISTER, 2002).

A cerâmica é dita pelos estudiosos como a mais antiga das indústrias, nasceu quando o homem começou a utilizar o barro endurecido pelo fogo. Esse processo de endurecimento, obtido casualmente, multiplicou-se e evoluiu até hoje. Ela passou a substituir a pedra trabalhada, a madeira e mesmo as vasilhas feitas de frutos como o coco. As primeiras cerâmicas de que se tem notícia são da pré-história: vasos de barro, sem asa, que tinham cor de argila natural ou eram escurecidas por óxidos de ferro. A cerâmica para a construção e a cerâmica artística, com características industriais, só surgiram na antiguidade em grandes centros comerciais e mais recentemente, passou por uma vigorosa etapa após a Revolução Industrial (Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica – ANFACER, 2014).

Ainda segundo a ANFACER (2014), no Brasil, a cerâmica tem seus primórdios na Ilha de Marajó. A cerâmica marajoara aponta à avançada cultura indígena que floresceu na ilha. Estudos arqueológicos, contudo, apontam a presença de uma cerâmica mais simples, que indica ter sido criada na região amazônica por volta de cinco mil anos atrás. Dessa forma, a tradição ceramista não chegou ao Brasil com os portugueses ou na bagagem cultural dos escravos, como muitos acreditam. Os índios aborígenes firmaram a cultura do trabalho em barro quando Cabral aportou no território. Os colonizadores portugueses, instalando as primeiras olarias, estruturaram e concentraram a mão-de-obra, introduziram o uso do

torno e das rodadeiras, com essa técnica, passaram a ser fabricadas peças com maior simetria na forma, acabamento mais aprimorado e menor tempo de trabalho.

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica – ABC (2011), cerâmica abrange todos os materiais utilizados na engenharia ou produtos químicos inorgânicos, exceto os metais e suas ligas, que tornam-se utilizáveis geralmente pelo tratamento em temperaturas elevadas.

O ramo da indústria no qual “minerais de composição inconstante e pureza incerta são submetidos a temperaturas mal definidas, durante períodos de tempo que fazem reações desconhecidas ocorrerem de forma incompleta, originando produtos heterogêneos e não-estequiométricos, denominados materiais cerâmicos” é chamado de cerâmica (SANTOS, 1989).

2.1.1 Tipos

Os materiais cerâmicos podem ser divididos em cerâmicas tradicionais, que compreende os silicatos, as argilas, as porcelanas, os vidros, etc.; e em cerâmicas técnicas, sendo também conhecidas como cerâmicas avançadas, cerâmicas de alta performance ou cerâmica fina (ACCHAR, 2010).

De acordo com a ABC (2011), o setor cerâmico é amplo e heterogêneo, sendo dividido em segmentos em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização, sendo adotada a seguinte classificação:

- Cerâmica Vermelha: compreende os materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil, como telhas, tijolos, blocos, elementos vazados, lajes, tubos, etc;
- Materiais de Revestimento: são materiais utilizados na construção civil para revestimentos de paredes, pisos, bancadas, dentre outros, sendo exemplo desses materiais: azulejo, pastilha, porcelanato, grés, lajota, etc;
- Cerâmica Branca: são materiais constituídos por um corpo branco e geralmente recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor. Este segmento pode ser subdividido em: louça sanitária, louça de mesa, isoladores elétricos de alta e baixa tensão, cerâmica artística e cerâmica técnica;

- **Materiais Refratários:** compreende produtos que tem por finalidade suportar temperaturas elevadas, no geral também envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações. São classificados quanto à matéria-prima ou componentes químico: sílica, sílico-aluminoso, aluminoso, mulita, magnesianocromítico, cromítico-magnésiano, carbetto de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros;
- **Isolantes Térmicos:** são materiais caracterizados por sua alta resistência térmica, como refratários isolantes, isolantes térmicos não refratários (vermiculita expandida, sílica diatomácea, diatomito, silicato de cálcio, lã de vidro e lã de rocha), fibras ou lãs cerâmicas;
- **Fritas e Corantes:** são matérias-primas utilizadas no setor de acabamentos, as fritas têm a finalidade de aprimorar a estética, tornar a peça impermeável, aumentar a resistência mecânica e melhorar ou proporcionar outras características, já os corantes conferem colorações diversas e efeitos especiais aos corpos cerâmicos;
- **Abrasivos:** são materiais naturais ou sintéticos empregados para desgastar, polir ou limpar outros materiais. Entre os produtos conhecidos podemos citar o diamante, carbetto de silício e alumina;
- **Vidro, Cimento e Cal:** São três importantes segmentos cerâmicos e que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica;
- **Cerâmica de Alta Tecnologia/Cerâmica Avançada:** São os materiais utilizados nas áreas aeroespacial, eletrônica, nuclear e muitas outras. Neste setor os materiais utilizados são desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos rigorosamente controlados. Alguns exemplos são: naves espaciais, satélites, usinas nucleares, materiais para implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedor de fogão, etc.

2.1.2 Propriedades

As propriedades dos materiais cerâmicos são determinadas pelas características atômicas e microestruturais dos materiais que os compõem. Estas características podem ser controladas pela seleção das matérias-primas, processo de fabricação e produto; é fundamental o controle para que os defeitos microestruturais sejam minimizados (REED, 1995).

- **Retração Linear:** é a tendência que a argila tem em diminuir de volume pela perda de umidade por secagem e queima, quando ocorre a queima de um corpo cerâmico há uma nova redução de volume, relacionada à perda da água de constituição, e à redução ou eliminação dos poros (CARDOSO, 1995). A qualidade de blocos cerâmicos pode ser garantida de acordo com o grau de retração de queima. Normalmente, uma boa qualidade de tijolo exibe um encolhimento inferior a 8% (CHIH-HUANG *et al.*, 2003).
- **Absorção de Água:** é definida como o ganho percentual de massa que tem o corpo de prova quando absorve o máximo de água. É um fator chave no efeito da durabilidade do tijolo, assim, a sua estrutura interna precisa ter uma superfície capaz de evitar a entrada de água. (MARTINS, 2014). A menor infiltração de água nos tijolos determina maior durabilidade e resistência ao ambiente natural ao qual o material é exposto. (BABISK *et. al.*, 2012).
- **Porosidade:** é a relação entre o volume de poros e o volume total aparente do material, sendo função da natureza dos constituintes, forma, tamanho e posição relativa das partículas e também dos processos de fabricação. Influi diretamente na propriedade de absorção de água (OLIVEIRA, 2001). O aumento da porosidade aumenta a fragilidade dos materiais, diminuindo a sua resistência mecânica, por potencializar o surgimento de falhas no material. (MARTINS, 2014).
- **Massa Específica Aparente:** é a razão entre o peso do corpo de prova seco e o volume aparente do corpo de prova (PARANHOS, 2010). O aumento massa específica aparente (ou densidade) durante a compactação é uma decorrência da deformação plástica dos grânulos que, ao se deformarem, passam a ocupar os espaços vazios que havia entre eles. (MARTINS, 2014).

- Resistência Mecânica: indica a sua capacidade de suportar esforços exercidos por cargas que possam levar a rupturas, esmagamento ou quebras. (MARTINS, 2014). É limitada pela sua suscetibilidade à ruptura, já que os materiais cerâmicos são não dúcteis e frágeis, a ruptura é o mecanismo mais comum para a maioria desses materiais (VAN VLACK, 1973).

2.1.3 Matéria-prima

A argila é uma matéria-prima utilizada na indústria cerâmica, pois apresenta plasticidade e resistência mecânica após queima adequada. Permite a aplicação de técnicas de processamento simples e se encontra disponível em grandes quantidades (VIEIRA et al., 2000).

É um material natural, terroso, de granulação fina, que quando umedecido com água adquire certa plasticidade, são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, denominados argilominerais (SANTOS, 1989), podendo ser também o termo que define uma faixa granulométrica do solo com diâmetro inferior a 2 μ m; uma mistura de argilominerais com estrutura essencialmente filamentosa, que são formados por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

De acordo com Grim (1953), a argila é um material terroso de granulometria fina que quando em contato com a água apresenta certa plasticidade. As argilas são constituídas essencialmente por pequenas partículas cristalinas conhecidas por argilominerais (silicatos hidratados de alumínio e ferro). Além dos argilominerais é possível encontrar nas argilas impurezas de grãos de quartzo, mica, feldspato e outros minerais, sais solúveis e matéria orgânica.

Devido a sua formação, que é de origem sedimentar (materiais compostos por restos de outras rochas, acumuladas em áreas deprimidas), a adição do resíduo, até um determinado limite, na massa argilosa para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha, poderá ser viável visto que há vários constituintes minerais similares em sua composição química.

Segundo Santos (1989), uma argila ideal deve apresentar as seguintes características:

- Não conter ou apresentar baixo teor de carbonato, sulfatos ou sulfitos;
- Ser de fácil desagregação;
- Permitir moldagem adequada;
- Ter certo teor de matéria orgânica;
- Após a queima apresentar a cor avermelhada;
- Apresentar granulometria fina e ideal distribuição granulométrica dos materiais argilosos e inertes, com objetivo de garantir o controle das dimensões finais do produto.

Segundo Caldas (2012), as argilas são os principais constituintes para a fabricação de peças cerâmicas, sendo necessário conhecer as suas principais propriedades para obtenção de uma massa cerâmica adequada para o processo de produção, sendo destacadas:

- Plasticidade: propriedade adquirida por argilas quando misturadas a água, podendo ser moldada sem ruptura e sem variação de volume;
- Granulometria: característica importante das argilas por influenciar em suas propriedades. Os minerais que constituem as argilas apresentam tamanho de partícula inferior a 2 μm (diâmetro esférico equivalente);
- Retração: a retração nas peças cerâmicas pode ocorrer em duas etapas, na etapa de secagem e queima. Durante a secagem a retração aumenta em virtude da aproximação das partículas sólidas devido à eliminação das águas higroscópica e de constituição. Durante a queima a retração depende dos minerais presentes na argila, por exemplo, uma argila rica em fundentes acarretará na retração da peça durante a queima, devido ao início da fusão e preenchimento dos vazios.

2.1.4 Cerâmica vermelha

Cerâmica vermelha ou estrutural compreende os materiais empregados na construção civil, tais como: tijolos, telhas, blocos, ladrilhos de piso, lajes para forro, manilhas, elementos vazados, cerâmica utilitária e também agregados leves de

argila expandida. Esses produtos são quase todos fabricados próximos dos centros consumidores, utilizando matérias-primas locais. Essas matérias-primas são argilas com alto teor de ferro, que é o responsável pela cor vermelha, característica dos produtos. São produtos que se caracterizaram por sua boa durabilidade, resistência mecânica e custo muito baixo (SANTOS, 1989).

A cerâmica vermelha é uma das indústrias mais difundidas e é um dos poucos campos da cerâmica em que uma única matéria-prima, a argila, é moldada na forma final de utilização e queimada sem a adição de outro minério (SANTOS, 1989).

O setor cerâmico no Brasil constitui um dos maiores conglomerados industriais do gênero no mundo, tendo uma grande importância econômica para o Brasil, com uma participação no Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro de quase 1,0%. Parte importante desse setor é a indústria de cerâmica vermelha, que responde por um faturamento de R\$ 18,0 bilhões/ano (US\$ 9 bilhões/ano) (INT, 2012).

A indústria da cerâmica vermelha brasileira é a principal fornecedora de materiais para alvenarias, coberturas e saneamento, sendo composta principalmente por micro e pequenas empresas, presentes nos 27 estados brasileiros, representando 4,8% da indústria da construção civil. (CRUZ, 2012).

Possui um porte considerável na economia nacional, representando cerca de 0,4% do PIB, congregando quase 7.000 empresas geradores de 300.000 empregos diretos, produzindo anualmente cerca de 85 milhões de toneladas de produto (INT, 2012).

A Tabela 2.1, mostra a distribuição da produção brasileira de cerâmica vermelha por Estado em mil milheiros por mês.

Tabela 2.1 - Distribuição por Estado da produção nacional de cerâmica vermelha

Estado	mil mi- lheiros/ mês	Estado	mil mi- lheiros/ mês	Estado	mil mi- lheiros/ mês
São Paulo	731	Pernambuco	68	Mato G. do Sul	24
Minas Gerais	426	Maranhão	57	Mato Grosso	21
R. G. do Sul	356	Paraíba	57	Rondônia	20
Paraná	250	Espírito Santo	50	Acre	9
Rio de Janeiro	220	Pará	46	Amapá	5
Santa Catarina	213	Sergipe	43	Dist. Federal	6
Bahia	195	Piauí	43	Roraima	2
Goiás	170	Amazonas	43		
Ceará	170	Tocantins	40		
R. G. do Norte	110	Alagoas	37	TOTAL	3.412

Fonte: ABC, 2010, INT, 2005 e Anicer, 2012.

O Rio Grande do Norte é um dos estados com maior produção no segmento de cerâmica vermelha do Nordeste e ainda o maior produtor de telhas do país, contando com 186 empresas em atividade (além de 20 desativadas e 9 em instalação), distribuídas em 42 municípios, com forte concentração em quatro polos de produção: Grande Natal, Seridó, Baixo Assu e região oeste (Apodi). A predominância no setor é de micro-empresas de gestão familiar ou associativa e baixa demanda tecnológica. O número de empresas cerâmicas do estado cresceu 17% nos últimos 10 anos, ao contrário da tendência nacional. O segmento congrega cerca de 5.900 trabalhadores (5% da força de trabalho do estado), com uma produção de 111.000 milheiros/mês, sendo 54% de telhas, 42% de blocos de vedação e 4% de outros produtos exportados para vários estados do Nordeste (CT-GÁS / SEBRAE-RN, 2012 *apud* INT 2012).

A Tabela 2.2 mostra os índices de produção da indústria potiguar de cerâmica vermelha.

Tabela 2.2 - Índices de produção da indústria potiguar de cerâmica vermelha.

Índices	Unidades
Média de produção	
Até 500 milheiros/mês: 24%	
Entre 500 e 800 milheiros/mês: 38%	
Acima de 800 milheiros/mês: 38%	511 milheiros/empresa.mês
Intensidade de mão de obra	35 trabalhadores/empresa (média)
Produtividade por trabalhador	17 milheiros/trabalhador.mês
Consumo específico de lenha/resíduos	0,93 m ³ /milheiro
Peso médio do produto final	2,0 t/milheiro

Fonte: CT-Gás e SEBRAE/RN, 2012

2.1.5 Incorporação de resíduos na cerâmica vermelha

A incorporação de resíduos industriais em cerâmica vermelha vem sendo muito utilizada atualmente na busca de matérias-primas alternativas, e também buscando uma destinação ambientalmente correta aos resíduos (BABISK et. al., 2012).

As massas utilizadas na indústria cerâmica são de natureza heterogênea, geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes. Desta forma, a reciclagem e a reutilização de resíduos como novas matérias-primas cerâmicas, têm sido objeto de pesquisas em diversas instituições (NEVES, 2002).

MEDEIROS (2010), incorporou resíduos de cinza da casca de arroz, lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) e cinza de lenha para a otimização da massa cerâmica para a produção de blocos e revestimentos cerâmicos. As composições foram estabelecidas limites inferiores de 50 e 100% de argila, respectivamente e limites inferiores e superiores de 0 e 50% de resíduos, respectivamente. Os resultados mostraram que para o caso dos pisos cerâmicos as massas apresentaram resultados compatíveis com as especificações da ABNT, exceto para o resíduo da cinza da lenha. Concluiu-se ainda que é possível a obtenção de blocos

e telhas cerâmicos com adição de até 25% de resíduo em relação à massa cerâmica, atingindo uma temperatura de até 900 °C e 1000 °C.

SILVA (2012) estudou a incorporação combinada do resíduo de cascalho de perfuração de poço petrolífero e do resíduo de polimento do porcelanato numa matriz argilosa, para a produção de cerâmica vermelha. Nas formulações foram incorporados resíduo com o percentual mínimo de 2,5% e máximo de 12,5%, de forma que fosse totalizado 15% de resíduos. Os resultados mostraram que é viável a incorporação dos resíduos estudados, os melhores resultados foram obtidos com as temperaturas de 850 e 950 °C que se adequaram ao maior número de formulações para produção de blocos cerâmicos, tijolos e telhas. A maior restrição no uso das formulações ocorreu por conta das telhas, cujas exigências normativas quanto as suas propriedades tecnológicas são maiores.

DE FARIA (2012) estudou a incorporação do resíduo do bagaço de cana-de-açúcar misturado com argila caulinitica. Ficou comprovado, após resultados dos ensaios realizados, que a incorporação de resíduos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar afeta significativamente as propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha, dessa forma, o resíduo pode ser usado como uma matéria-prima alternativa de baixo custo em cerâmica vermelha com uso de até 10 % em peso.

AVELINO (2013) estudou a adição de cinzas da casca do café e resíduo de granito na argila para produção de cerâmica vermelha. Foram preparadas seis formulações com a proporção de 70% de argila e resíduos variando entre eles na faixa de 10, 15, 20 e 30%. As formulações com incorporação dos resíduos em questão alcançaram os limites de Absorção de Água e Tensão de Ruptura à Flexão mínimos exigidos pela norma e literatura clássica para a produção de telhas e blocos cerâmicos.

CALDAS (2012) avaliou a viabilidade de incorporar resíduo de vidro plano em uma massa cerâmica argilosa para obtenção de produtos cerâmicos. O resíduo foi adicionado à argila em percentuais de 0, 5, 10, 20, 30 e 40%. Em suas conclusões observou que o reaproveitamento do resíduo de vidro plano na indústria cerâmica pode favorecer a redução da temperatura de sinterização, gerando produtos de melhor qualidade. Verificou-se ainda que o resíduo adicionado em até 20% influenciou positivamente nas propriedades da cerâmica, tornando possível seu reaproveitamento na indústria de cerâmica vermelha.

CRUZ (2012) investigou composições de massas cerâmicas para obtenção de blocos com adição de cinza de aveloz de fornos cerâmicos que apresentassem características adequadas ao uso na construção civil. Foram feitas incorporações com 5, 10, e 15% de cinza, em peso, e relação à massa cerâmica industrial. Foi observado que a adição comprometeu o desenvolvimento de desempenho dos produtos cerâmicos, porém, quando a temperatura de trabalho foi mantida em 950 °C, foi possível substituir até 15% da massa cerâmica industrial pelo resíduo estudado para a fabricação de tijolos, ou substituir até 5% da massa cerâmica industrial para a fabricação de telhas.

2.2 Indústria petrolífera

O petróleo é uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo componente básico de mais de 6.000 produtos. É encontrado em diversas profundidades, tanto no subsolo terrestre quanto marítimo. (GAUTO, 2011).

Ele foi largamente utilizado pelos nossos ancestrais, era conhecido desde as épocas remotas por nomes variados: betume, asfalto, alcatrão, lama, resina, azeite, nafta, óleo de rocha, dentre outros (NEIVA, 1974). Segundo Thomas (2001), os povos egípcios, gregos, romanos, índios pré-colombianos, incas, maias e outras civilizações antigas utilizavam o petróleo para diversos fins.

Segundo os geólogos, a formação do petróleo se dá do resultado da ação da própria natureza, que transformou em óleo e gás o material orgânico de restos de animais e vegetais, depositados há milhões de anos no fundo de antigos mares e lagos, com a ação do calor e da pressão, causados pelas novas camadas que foram se depositando sobre eles ao longo do tempo, transformou aquela matéria orgânica em petróleo (GAUTO, 2011).

Por volta de 1859 foi marcado o início da era do petróleo, quando se deu a exploração comercial nos Estados Unidos e foi descoberto que a destilação do petróleo resultava em produtos, que substituíam com grandes lucros, o querosene e o óleo de baleia, que eram utilizados para iluminação. Posteriormente, com a invenção dos motores a gasolina e diesel, estes derivados passaram a adicionar lucros ainda mais expressivos à atividade (THOMAS, 2001).

O primeiro poço perfurado possuía 21 metros de profundidade, os métodos de perfuração foram evoluindo, da perfuração à percussão para a perfuração rotativa, a melhoria dos projetos, da qualidade dos materiais e técnicas de perfuração possibilitaram perfurar poços com mais de 10.000 metros de profundidade. Com o passar dos anos, além da exploração terrestre, também foi desenvolvida uma grande variedade de estruturas marítimas para portar equipamentos de perfuração (THOMAS, 2001).

Ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia. Hoje, com o advento da petroquímica, além de grande utilização dos seus derivados, centenas de novos compostos são produzidos, muitos deles diariamente utilizados, como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Com isso, o petróleo, além de produzir combustível, passou a ser imprescindível às facilidades e comodidades da vida moderna (THOMAS, 2001).

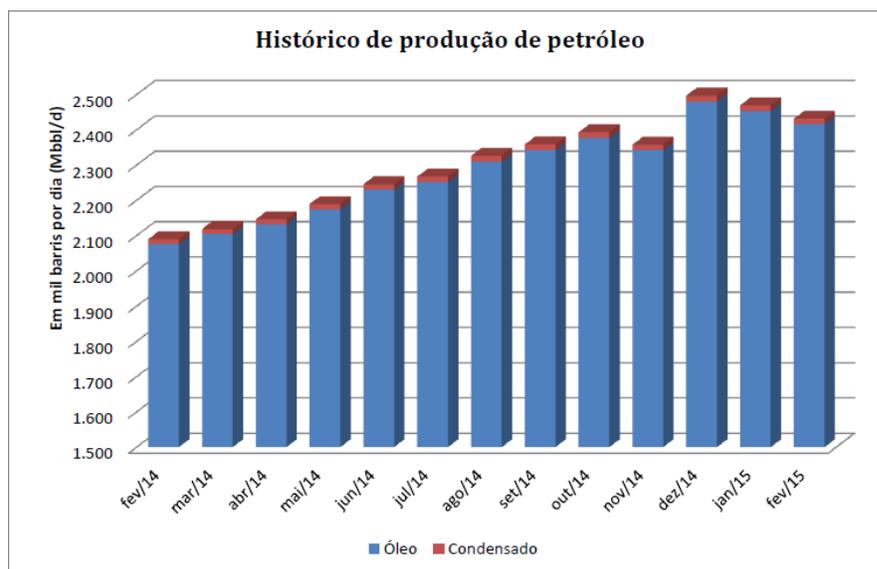
A produção de petróleo no Brasil, na época da criação da Petrobrás, em 1953, girava em torno de 750 m³/dia e cresceu para mais de 182.000 m³/dia no final dos anos 90, graças aos contínuos avanços tecnológicos de perfuração e produção nas plataformas (THOMAS, 2001).

Atualmente, a produção de petróleo no Brasil é de aproximadamente 386.486m³/dia, sendo 89,7% da produção explorados em campos marítimos. Aproximadamente 91,7% da produção de petróleo e gás natural do Brasil é proveniente de campos operados pela Petrobras (Agência Nacional de Petróleo – ANP, 2015).

Ainda segundo a ANP (2015), a produção de petróleo e gás natural no Brasil atualmente é oriunda de 9.070 poços, sendo 830 marítimos e 8.240 terrestres. O campo com o maior número de poços produtores é Canto do Amaro, bacia Potiguar, com 1.104 poços.

A Figura 2.1, mostra o histórico da produção de petróleo no Brasil referente aos últimos 12 meses em Mbbl/dia (mil barris por dia), onde 1m³ ≈ 6,29bbl.

Figura 2.1 - Histórico de Produção de Petróleo Nacional



Fonte: ANP (2015)

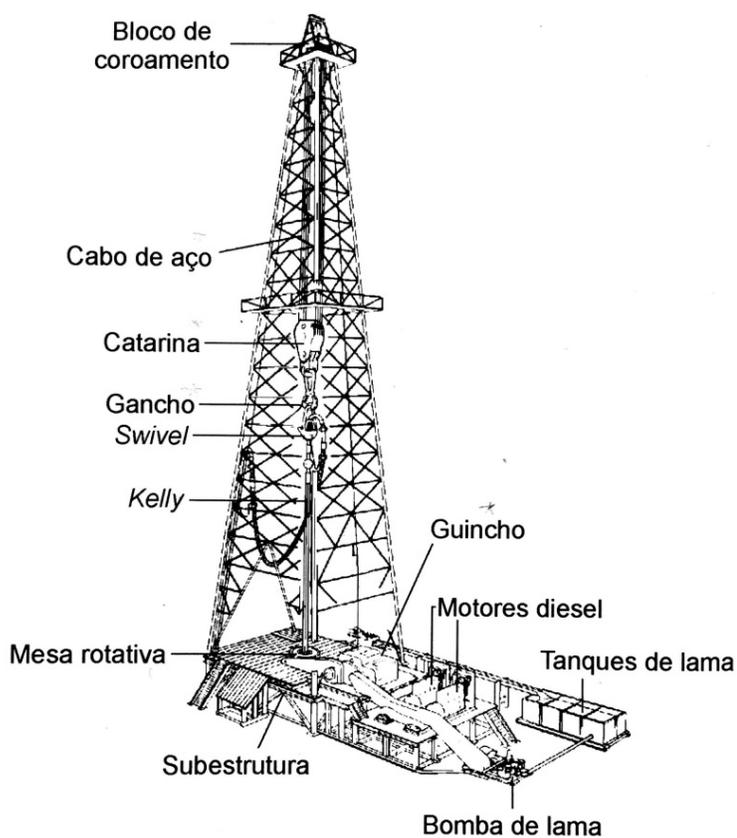
2.2.1 Perfuração de poços de petróleo

Na exploração e produção de petróleo em terra (*onshore*) existem dois tipos de perfuração: à percussão, limitado a profundidades entre 200 e 250 metros e rotativa, sendo este último o método mais utilizado nos tempos modernos. A perfuração rotativa é realizada por meio de uma sonda de perfuração, constituída de uma estrutura metálica de mais de 40 metros de altura (a torre) e de equipamentos denominados de “sistemas”, conforme mostra Figura 2.2 (THOMAS, 2001). A torre tem como função suportar o conjunto, em sua extremidade inferior localiza-se a broca destinada a perfurar as entranhas da terra (NEIVA, 1974).

Na perfuração rotativa as rochas são perfuradas pela ação da rotação e peso aplicados na broca existente na extremidade da coluna de perfuração, a qual consiste de tubos de paredes espessas e finas. Durante esse processo, os fragmentos de rocha são removidos continuamente através de um fluido denominado fluido de perfuração (ou lama), que é injetado por bombas para o interior da coluna e retorna à superfície. Ao atingir certa profundidade, a coluna de perfuração é removida do poço e uma coluna de revestimento, de menor diâmetro, é descida. O anular entre o tubo do revestimento e as paredes do poço é cimentada, a

fim de que sejam isoladas as rochas perfuradas, permitindo o avanço da perfuração com segurança. Após a operação de cimentação, a coluna de perfuração é novamente descida no poço com uma nova broca em sua extremidade, de diâmetro menor que o revestimento, para prosseguimento da perfuração, dessa forma observa-se que um poço é perfurado em diversas fases, de acordo com o diâmetro das brocas (THOMAS, 2001).

Figura 2.2 - Esquema de uma sonda rotativa



Fonte: Thomas (2001)

2.2.2 Fluidos de perfuração

O fluido de perfuração é definido pelo Instituto Americano de Petróleo – API como sendo qualquer fluido circulante capaz de tornar a operação de perfuração viável. (GUIMARÃES E ROSSI, 2007)

Segundo Thomas (2001), os fluidos de perfuração são misturas de sólidos, líquidos, produtos químicos e algumas vezes gases. Eles devem ser especificados de forma a garantir uma perfuração rápida e segura, apresentando assim algumas características e funções, como:

- Estabilizar as paredes do poço mecânica e quimicamente;
- Facilitar interpretações geológicas do material retirado do poço;
- Apresentar custo compatível com a operação;
- Resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca;
- Limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados pela broca e transportá-los até a superfície;
- Facilitar a separação dos cascalhos na superfície;
- Manter a pressão ideal no poço evitando a entrada de fluidos indesejáveis.

Os fluidos são classificados em função de sua composição, se baseando na sua principal fase constituinte, sendo classificados como fluidos à base de água, fluidos à base de óleo e fluidos à base de ar ou gás (THOMAS, 2001). Nessa pesquisa o fluido utilizado na geração do resíduo é um fluido à base de água.

- Fluidos à base de água: apresenta água como fase contínua, podendo ser doce, dura ou salgada. Sua principal função promover o meio de dispersão para os materiais coloidais (principalmente argilas e polímeros) que controlam a viscosidade, limite de escoamento, dentre outros, conferindo ao fluido uma boa taxa de remoção de sólidos perfurados e capacidade para estabilizar as paredes do poço;
- Fluidos à base de óleo: apresenta uma fase óleo em sua fase contínua ou dispersante, possui teor de água variando de 10 a 45%. Esse tipo de fluido possui algumas vantagens em relação ao fluido à base de água, porém são empregados com menor frequência devido ao seu elevado custo e grau de poluição;
- Fluidos à base de ar: é um termo genérico aplicado quando o ar ou o gás, como todo ou parte, é usado como fluido circulante na perfuração rotativa. Possui baixa densidade e é utilizado em zonas com perdas de circulação severas e formações produtoras com pressão muito baixa ou com grande susceptibilidade a danos. Também em formações muito duras, em regiões

com escassez de água ou regiões glaciais com camadas espessas de gelo. Sua aplicação é limitada a formações que não produzam elevadas quantidades de água, nem contenham hidrocarbonetos. Esta técnica pode ser aplicada em formações onde o objetivo é aumentar a taxa de penetração.

2.2.3 Cascalho de perfuração

Cascalhos de perfuração são misturas de pequenos fragmentos de rochas impregnados com o fluido usado para lubrificar e resfriar a broca durante a perfuração (LEONARD; STEGEMANN, 2010). O termo cascalho é utilizado na indústria do petróleo para qualquer sedimento retirado do poço, seja de granulometria fina ou grossa (MENESES; PAULA, 2014).

Os resíduos gerados durante as operações de perfuração de poços de petróleo, quando dispostos inadequadamente, poluem o solo, deterioram a paisagem urbana e constituem um passivo ambiental, caso sejam destinados a aterros sem tratamento prévio (FIALHO, 2012).

Como já falado anteriormente, os equipamentos presentes na sonda, responsáveis por determinada função são chamados de “sistemas” de uma sonda, sendo eles: sistema de sustentação de cargas, sistema de geração e transmissão de energia, sistema de movimentação de carga, sistema de rotação, sistema de circulação, sistema de segurança do poço e sistema de monitoração.

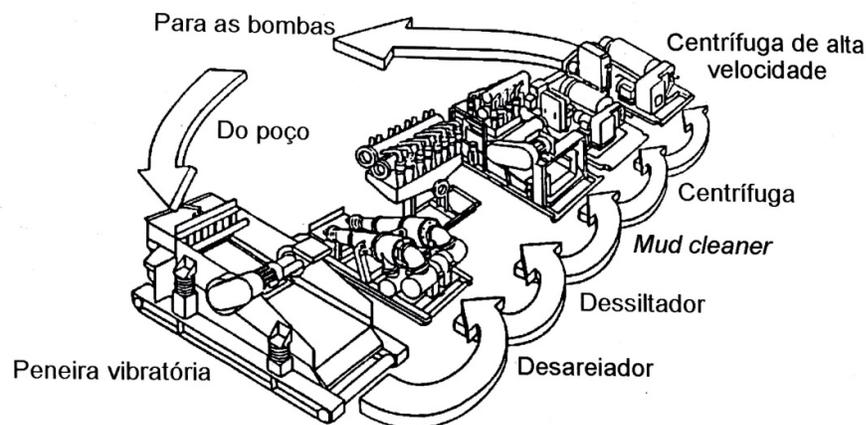
No sistema de circulação estão presentes os equipamentos que permitem a circulação e o tratamento do fluido de perfuração, onde ele é bombeado por meio da coluna de perfuração até a broca, retornando pelo espaço anular até a superfície, trazendo consigo os cascalhos cortados pela broca. Na superfície, ele recebe tratamento adequado e é armazenado dentro de tanques (THOMAS, 2001).

A fase de tratamento do fluido consiste na eliminação de sólidos ou gases que se incorporam a ele durante a perfuração e, quando necessário, adicionam-se produtos químicos para ajuste de suas propriedades, conforme mostra a Figura 2.3. Quando o fluido retorna do poço ele passa pela peneira vibratória, cuja função é separar os sólidos mais grosseiros do fluido, como cascalhos e grãos maiores que areia. Em seguida, o fluido passa pelos desareiaadores, que são responsáveis por

remover a areia do fluido. O próximo equipamento é o dessiltador, cuja função é descartar partículas de dimensões equivalentes ao silte. e em seguida, no *mud cleaner*, que é um dessiltador com uma peneira que permite recuperar partículas. Algumas sondas utilizam ainda a centrífuga, que retira partículas ainda menores. Há também os desgaseificadores, com a função de eliminar o gás do fluido de perfuração. Ao final desse processo, parte do material é descartado e parte retorna ao fluido, a fim de reduzir os custos. (Thomas, 2001). É na etapa de descarte desse material que são originados os denominados cascalhos de perfuração.

Os cascalhos gerados são enviados para o descarte final em aterros controlados. O conteúdo das três caçambas (peneiras, desareidores e dessiltador) é misturado e transportado em caminhões basculantes (FIALHO, 2012).

Figura 2.3 - Sistema de tratamento de lama



Fonte: Thomas (2001)

Após passar pelo tratamento primário os cascalhos de perfuração podem precisar de outras técnicas para seu completo tratamento, entre os quais podemos citar: incineração, reinjeção, co-processamento na indústria do cimento, incineração, dessorção térmica ou microondas, biorremediação e fitorremediação e o descarte em aterros (FIALHO, 2012).

Alguns estudos anteriores de métodos usados nos Estados Unidos e na Indonésia foram apresentados por Chen *et al.* (2007): métodos inertes (tais como a solidificação, de estabilização, encapsulamento), tratamento térmico para decompor a matéria orgânica, aterro enterrado, re-injecção no poço, bio-tratamento (técnica normalmente utilizada em domínio agrícola) e reaproveitados como matéria-prima.

Fialho (2012) aponta que, teoricamente, o volume de cascalho produzido durante a perfuração, corresponde ao volume nominal do poço acrescido de um coeficiente de segurança em torno de 20%, devido a eventuais desmoronamentos das formações para dentro do poço, de forma que, para cada 100 metros perfurados, são produzidos cerca de 13 metros cúbicos de cascalho. A Tabela 2.3 apresenta o volume médio de cascalho gerado em algumas regiões.

Tabela 2.3 - Volume médio de cascalho gerado de algumas regiões

Região	Volume (t/ano)	Referência	Ano
Estados Unidos	$15,6 \times 10^5$	American Petroleum Institute (API)	2000
Reino Unido	$5-8 \times 10^4$	Al-Ansary e Al-Tabbaa	2004
Bahia-Brasil ⁽¹⁾	8×10^4	Petrobrás	2009
Espírito Santo ⁽¹⁾	$7 \times 10^{3(2)}$	Petrobrás	2008
Espírito Santo ⁽¹⁾	$10 \times 10^{3(3)}$	Petrobrás	2010

Nota: (1) Gerado em terra; (2) período de 10 meses; (3) período de 6 meses.

Fonte: FIALHO (2012)

2.2.3.1 Classificação quanto ao risco ao meio ambiente

Para dar uma destinação final correta a um resíduo, de forma a obedecer às exigências ambientais, inicialmente faz-se necessário classificá-lo conforme a legislação ambiental pertinente, para situá-lo ou não entre os resíduos potencialmente mais perigosos (MENESES; PAULA, 2014).

Por meio dos resultados dos ensaios de lixiviação segundo a norma NBR 10.005 e dos ensaios de solubilização segundo a norma NBR 10.006 amostrados segundo a norma NBR 10.007 os resíduos sólidos são classificados de acordo com a NBR 10.004 quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que se possa dar a esses resíduos um gerenciamento adequado. A norma classifica os resíduos conforme segue:

- a) Resíduos Classe I – Perigosos: são aqueles que representam riscos à saúde pública provocando ou contribuindo para a incidência de morte ou de doenças, apresentando também riscos ao meio ambiente, quando não gerenciados adequadamente. Esses resíduos podem apresentar

propriedades tais como: corrosividade, toxicidade, inflamabilidade, reatividade ou patogenicidade;

- b) Resíduos Classe II – Não perigosos: são aqueles que não se enquadram na Classe I – Perigosos, podendo ser divididos em:
 - a. Resíduos Classe II – A Não Inertes: podem apresentar propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;
 - b. Resíduos Classe II B – Inertes: não devem apresentar solubilidade acima dos padrões de potabilidade da água em nenhum de seus constituintes, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Meneses e Paula (2014) apresentaram resultados de ensaios realizados em amostras de cascalhos de perfuração da Bacia Potiguar e com base na análise dos dados avaliados, constataram que os cascalhos de perfuração analisados se classificam como resíduos sólidos Classe II – A não inertes.

2.2.4 Incorporação de cascalho de perfuração em materiais de construção

Ainda existem poucos estudos sobre o uso de resíduos da perfuração de poços de petróleo em materiais de construção se comparados aos demais resíduos, como escória, cinza do bagaço da cana de açúcar, cinza da casca de arroz, resíduos de construção de demolição, dentre outros.

Al-Ansary e Al-Tabbaa (2007) realizaram um estudo com diferentes aglomerantes e resíduos e compararam os resultados dos produtos com cascalhos in natura e tratados termicamente. Nesse estudo foram usados cascalhos sintéticos, com características dos cascalhos do Mar do Norte e do Mar Vermelho, associados ao cimento Portland e combinações de cimento com zeolitas, fibra de cascas de coco, cinzas volantes e um resíduo de cimenteiras. Foram moldados corpos de prova cilíndricos (5 x 10 cm) e curados por 28 dias. As amostras produzidas foram testadas quanto à resistência à compressão axial e submetidas ao ensaio de lixiviação, além da avaliação microestrutural usando o microscópio eletrônico de varredura e a difração de raios x. Os resultados de resistência à compressão foram satisfatórios. As pesquisadoras concluíram que existe potencial para o reuso dos cascalhos de perfuração em materiais de construção. Foram sugeridos blocos de

pavimentação e tijolos desde que a resistência à compressão alcançasse os limites normatizados.

Intitulado “Uma utilização inovadora de resíduos de perfuração como materiais de construção” os pesquisadores Chen et al. (2007) propõem a utilização de cascalhos de perfuração como substituto parcial do cimento em concretos, a produção de blocos permeáveis e de tijolos. Justificando a pesquisa nas condições cada vez mais severas da legislação ambiental em Taiwan, o crescente volume de resíduos e a redução do impacto ambiental do processo de perfuração foram investigados em laboratório as características dos cascalhos provenientes de três poços diferentes em Taiwan e as propriedades mecânicas dos materiais produzidos. Nos cascalhos caracterizados foram encontrados os minerais cloretos, barita, quartzo e moscovita. Os blocos e tijolos atenderam as especificações técnicas. Já a substituição do cimento por cascalho não foi aconselhada. Outra conclusão importante foi sobre a variabilidade das características dos cascalhos que deve ser devidamente caracterizado antes de sua utilização. O melhor desempenho foi dos blocos permeáveis.

Pires (2009) sugere uma alternativa inovadora para o tratamento e disposição do cascalho de perfuração. O trabalho avaliou a incorporação de cascalho de perfuração na massa argilosa para produção de cerâmica vermelha. O método avaliado consiste no processamento industrial, realizado a elevadas temperaturas, a fim de se obter um material sólido, resistente e inerte. A pesquisa concluiu que a incorporação de cascalho de perfuração na produção de cerâmica vermelha é uma alternativa economicamente viável e tecnicamente segura para o tratamento e destinação final deste resíduo. Uma vez que o processo de queima, inerente a produção de peças cerâmicas, encapsulou e reduziu a baixos teores os constituintes perigosos do cascalho de perfuração. Os resultados obtidos nesse trabalho serviram de subsídios para a concessão de licença ambiental para utilização da técnica desenvolvida na remediação de cascalho de perfuração no Estado da Bahia.

Medeiros (2010) realizou a caracterização dos cascalhos através das técnicas de FRX, DRX, análise granulométrica por difração a laser, TG e DTA, e assim incorporou o cascalho de perfuração em matrizes argilosas visando avaliar a influência de suas concentrações e temperaturas de queima nas propriedades tecnológicas dos corpos de prova confeccionados para uso em materiais cerâmicos,

com o intuito de agregar valor a uma matéria-prima que não está sendo utilizada pelo processo industrial. As amostras foram formuladas com percentuais que variaram de 0 a 100% em peso de cascalho de perfuração, e foram realizados os ensaios de absorção de água, retração linear de queima, tensão de ruptura à flexão, porosidade aparente, massa específica aparente, DRX e de cor. Os resultados obtidos concluíram que é possível a incorporação dos cascalhos para a produção de blocos e tijolos cerâmicos com redução do custo com matérias-primas para fabricação dos mesmos.

Fialho (2012) avaliou o comportamento de dois tipos de cascalhos em substituição e adição em concretos não armados. Foram realizados ensaios para caracterização dos materiais utilizados na produção dos concretos e em especial no cascalho de perfuração, além dos ensaios de controle tecnológico nos concretos. Os resultados apontaram que o uso dos cascalhos em materiais a base de cimento é vinculado à sua caracterização prévia. A substituição dos cascalhos da primeira fase da perfuração por areia altera significativamente a reologia do concreto fresco. As proporções testadas não comprometem as propriedades mecânicas dos concretos. Alterações na microestrutura só foram observadas nos concretos com adição de cascalhos da terceira fase da perfuração. Essas se tornaram mais porosas e a formação dos compostos hidratados se deu de forma mais lenta. O método qualitativo de detecção de cloretos não identificou cloretos livres nas amostras de concreto. Pode-se concluir que é possível a adição e substituição de cascalhos de perfuração em concretos para fins não estruturais nos teores testados.

El-Mahllawy e Osman (2010) estudaram a incorporação de resíduo de perfuração de poço de petróleo à base de óleo, do Egito, na fabricação de tijolos. Foram incorporados nos percentuais de 10, 20 e 30% foram substituídos na massa cerâmica, os resultados mostraram que as propriedades finais do material com incorporação desse resíduo cumpriram os limites aceitáveis na norma egípcia, mostrando que a reutilização desses resíduos na indústria de construção irá contribuir para a proteção do ambiente.

Com base nas pesquisas realizadas anteriormente é possível observar que para um melhor aproveitamento se faz necessário um estudo particular com os cascalhos da região. Analisando a revisão bibliográfica pode-se concluir que os resíduos de fluido de perfuração podem ser incorporados em materiais de

construção, os estudos apontaram bons resultados na utilização em peças cerâmicas, como blocos e tijolos cerâmicos.

2.3 Planejamento experimental

A necessidade crescente de aperfeiçoar produtos e processos, minimizar custos e tempos, maximizar rendimento, produtividade e qualidade, dentre outros objetivos, tem levado profissionais a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (RODRIGUES, 2005).

Com o emprego de conhecimentos estatísticos, os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos. Com essas ferramentas podem ser fabricados produtos com melhores características e diminuindo o seu tempo de desenvolvimento (BARROS NETO, 2010).

No planejamento experimental a propriedade de interesse é chamada de resposta, as variáveis que podem influenciar a resposta são os fatores, os valores desses fatores são chamados de níveis e a função que descreve essa influencia é chamada de superfície de resposta, sendo a sua função descobrir os valores que produzem o melhor resultado possível (BARROS NETO, 2010).

Alguns aspectos são relevantes nos estudos em que a técnica de planejamento seja aplicada, tais como: a obtenção dos dados experimentais e a análise estatística dos resultados. O sucesso de uma técnica estatística depende fundamentalmente da qualidade dos dados coletados, caso contrário, a técnica estatística ficará comprometida, prejudicando o resultado do experimento. (BEZERRA, 2012).

As principais vantagens de se utilizar o planejamento experimental, segundo Rodrigues (2005) são reduzir o número de experimentos, melhorar a qualidade da informação obtida e a possibilidade de analisar fatores simultaneamente, otimizando mais de uma resposta ao mesmo tempo.

Montgomery (1991) recomenda um procedimento para a utilização de metodologias estatísticas para o planejamento de experimento e análise dos resultados da seguinte maneira:

- 1) Reconhecer e definir o problema: é importante que se tenha o conhecimento da natureza e da extensão da informação necessária para a solução do problema em questão, dependendo muitas vezes do estudo prévio de processos semelhantes;
- 2) Escolha de variáveis e valores para avaliação e definição dos níveis para cada ensaio: o conhecimento das variáveis escolhidas é uma combinação da compreensão teórica e prática do pesquisador, sendo necessário investigar todas as variáveis importantes;
- 3) Seleção da variável resposta de forma a garantir objetividade na análise dos resultados obtidos: no processo de escolha é importante que o erro experimental de medida da variável resposta seja mínimo, para permitir a análise estatística dos resultados utilizando um número reduzido de réplicas;
- 4) Escolha do planejamento experimental: envolve o tamanho do experimento (número de réplicas), sequência de execução dos ensaios. Ao escolher o planejamento experimental o pesquisador reduz o número total de ensaios, conseqüentemente reduz os custos da pesquisa e o tempo de execução;
- 5) Execução dos experimentos: por meio do monitoramento e controle nesta etapa será possível garantir a validade do experimento;
- 6) Análise dos dados: nesta etapa os métodos estatísticos são utilizados com o objetivo de garantir a confiabilidade e a validade dos resultados, produzindo conclusões objetivas e que o erro associado às conclusões esteja de acordo com o grau de confiança pré-estabelecido. Vale salientar que esses métodos não informam se determinada variável possui um efeito particular.
- 7) Conclusões e recomendações: permitem que sejam tomadas medidas a cerca do procedimento em estudo. Gráficos e tabelas permitem a

apresentação dos dados obtidos e a análise realizada, assim como repetições do procedimento, caso sejam necessárias.

Existem várias técnicas de delineamento experimental que podem ser aplicadas aos mais variados tipos de planejamento de experimentos, sendo o planejamento fatorial um dos mais aplicados e conhecidos, o qual será empregado neste trabalho.

2.3.1 Planejamento fatorial

Quando um pesquisador necessita desenvolver ou melhorar um processo ou um produto, ele precisa avaliar os efeitos que os fatores (ou variáveis) exercem sobre suas respostas. Geralmente, esses fatores são estudados variando-se um deles em certa faixa de valores e mantendo-se fixos os demais fatores até descobrir qual o melhor valor que obtém as propriedades desejadas, depois, mantém-se este valor fixo, variando-se outro fator até descobrir seu melhor valor para as propriedades e assim sucessivamente (RODRIGUES, 2005).

Apesar de ser bastante comum, esta não é a melhor maneira de encontrar os valores ótimos de suas variáveis, para obter as melhores propriedades, o ideal é que se consiga variar tudo ao mesmo tempo, uma vez que uma variável pode influenciar no valor de outra. Para isso são aplicados os planejamentos experimentais, fundamentados em princípios estatísticos.

Dentre os métodos de planejamento experimentais disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência. É dito como um método simultâneo, em que várias variáveis que apresentam influências significativas nas respostas são avaliadas ao mesmo tempo. Em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas. Quando o efeito de uma variável depende do nível das outras variáveis, diz-se que há interação dessas variáveis (BARROS NETO et al., 1996).

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, precisamos fazê-lo variar de nível e observar o resultado que essa variação produz sobre a

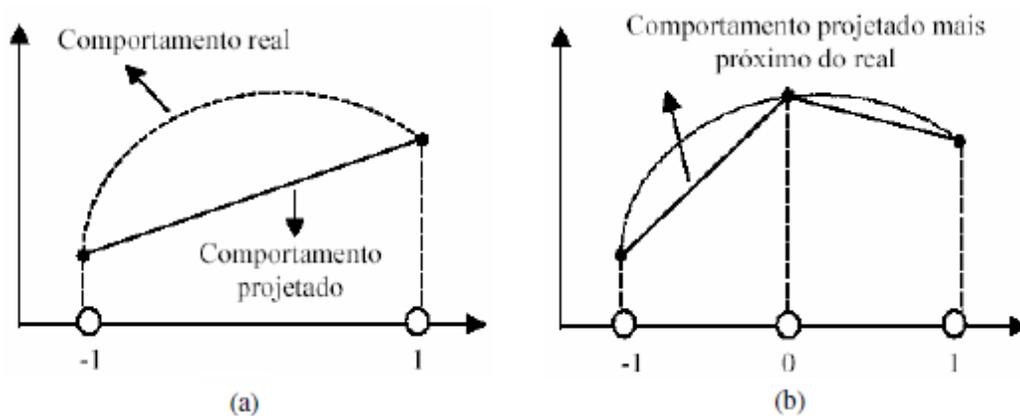
resposta. Para isso precisamos ter o fator em pelo menos 2 níveis, sendo o planejamento fatorial mais simples do tipo 2^k , sendo 2 o número de níveis e k o número de fatores que se deseja variar. Um planejamento completo de 2 níveis e k fatores exige $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k . (BARROS NETO et al., 1996).

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis, que é o caso desta pesquisa, é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição de sinais é feita de forma aleatória, não interferindo na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados.

O planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. (MONTGOMERY, 2003). É importante verificar se as respostas realmente têm um comportamento linear com relação aos fatores, observando se ocorre mudança na resposta quando um fator aumenta ou diminui. Pode ocorrer de uma determinada resposta melhorar enquanto um fator é aumentado até certo ponto e depois diminua o desempenho (DANIEL, 2006).

Para prever esses casos é recomendável a utilização de ponto central, que admite analisar níveis médios de cada fator, a fim de verificar se existe um comportamento diferente do que seria esperado para a resposta com dois níveis, como representa a Figura 2.4. Observa-se que na situação 2.4 (a) não foi detectado um comportamento não linear entre os dois níveis estudado, já na situação 2.4 (b) tal comportamento foi detectado devido à presença de um ponto central.

Figura 2.4 - Comportamento projetado baseando-se nas observações disponíveis quando existe um comportamento não linear na resposta: (a) sem ponto central e (b) com ponto central.



De modo a estimar todos os parâmetros desse modelo, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de dois níveis, com isso é capaz de representar alguma torção que haja no plano, que dependendo dessa curvatura pode ser proposto um modelo quadrático. Esses pontos correspondem aos pontos centrais (MONTGOMERY, 2003).

2.3.2 Metodologia de Superfície de Resposta

É a descrição gráfica do modelo encontrado, apresenta seus cortes sobre o plano dos fatores gerando as curvas de contorno, pode simplificar a interpretação dos resultados. (RODRIGUES, 2005).

É uma técnica estatística que é aplicada quando se deseja avaliar o impacto na variável resposta devido à interação entre os fatores. Com a superfície de resposta é possível analisar graficamente os resultados propostos pelo modelo obtido, permitindo observar de forma mais clara o comportamento dos vários fatores do processo. (BEZERRA, 2013).

Segundo Silva (2012), o objetivo principal desta técnica é otimizar a variável resposta, que é influenciada por vários parâmetros do processo, também quantifica a relação entre as variáveis independentes e as variáveis dependentes (respostas obtidas nas superfícies).

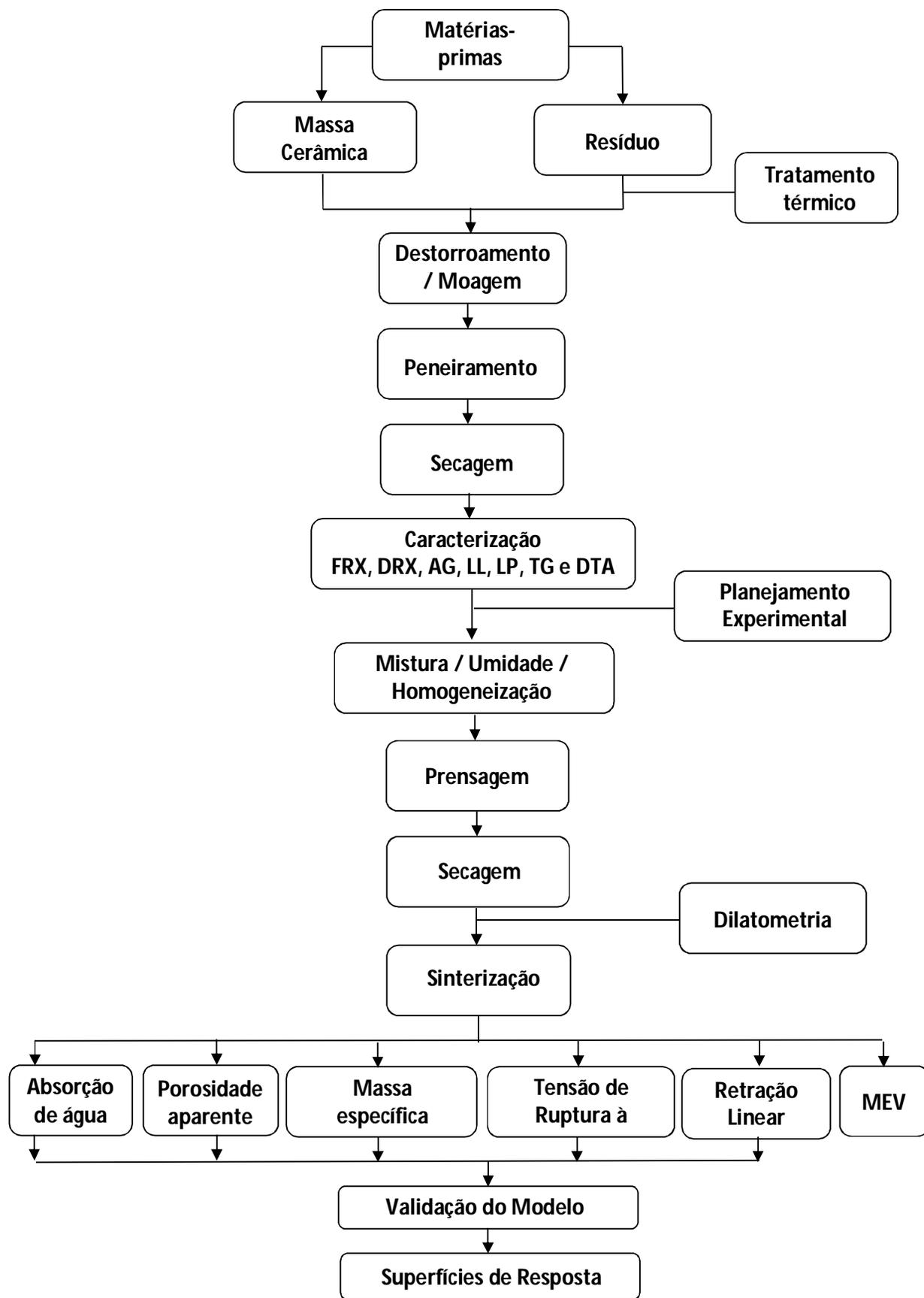
CAPÍTULO 3

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados, bem como os procedimentos adotados para avaliar a possibilidade de aplicação, do resíduo de cascalho de perfuração de poços petrolíferos em material cerâmico.

Os procedimentos experimentais foram executados conforme a Figura 3.1, apresentada a seguir:

Figura 3.1 - Fluxograma do Experimento



Fonte : Do autor

3.1 Matérias-primas

3.1.1 Argila

Para a realização deste trabalho, foi coletada uma amostra de mistura de argilas, a qual será denominada de massa cerâmica, utilizada na linha de produção de tijolos cerâmicos, de uma indústria localizada no município de São Gonçalo do Amarante, no Estado do Rio Grande do Norte. Esta massa é uma formulação proveniente da mistura de uma argila plástica e outra não plástica, na proporção de uma parte para três partes, respectivamente, a qual permanecerá inalterada durante todo o experimento.

A massa cerâmica foi seca em estufa por 24 horas a uma temperatura de 110°C, logo depois sendo destorroada em almofariz, moída no moinho de bolas e peneirada em peneira de 200 mesh. Com a fração passante de massa cerâmica foram fabricados os corpos de prova.

3.1.2 Resíduo

O resíduo de cascalho de perfuração de poços de petróleo foi coletado no polo petrolífero da região de Mossoró. Para a utilização desse resíduo no experimento, o mesmo foi seco em estufa, destorroado em almofariz, moído no moinho de bolas e passado da peneira 200 mesh.

Durante a etapa experimental, a qual será descrita adiante, verificou-se a necessidade de realizar um tratamento térmico no resíduo, antes de sua utilização como matéria-prima para fabricação de material cerâmico. Diante disso, o resíduo foi utilizado apenas após realizar um tratamento térmico, onde foi submetido a uma temperatura de 1.000 °C por 1 hora, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

3.2 Ensaios preliminares

3.2.1 Análises térmicas

Inicialmente foi realizada a análise térmica no resíduo puro para que pudesse ser verificada a sua viabilidade de utilização na composição de materiais cerâmicos.

Tendo em vista que no processo de produção cerâmica, na etapa de sinterização, o material atinge temperaturas elevadas, se faz necessário analisar o comportamento deste à medida que a temperatura ao qual está submetido é elevada.

O ensaio foi realizado utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, até que fosse atingida a temperatura de 1.000 °C, que foi mantida durante 1 hora. O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo DTG-60H localizado no Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos da UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte).

3.2.2 Dilatometria

Foram realizados os ensaios de dilatometria com a massa cerâmica pura e com substituição de 20% de resíduo, a fim de verificar a que temperatura as amostras iniciam o seu processo de sinterização, definindo assim as temperaturas a serem utilizadas no experimento, bem como o percentual de substituição do resíduo.

O ensaio foi realizado com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até atingir a temperatura de 1.100 °C, que foi mantida por 1 hora.

O equipamento utilizado foi o dilatômetro modelo DIL 402 da marca Netzsch, localizado no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN.

3.3 Caracterização das matérias-primas

O estudo das matérias-primas foi realizado determinando-se as suas características físico-químicas, mineralógicas e tecnológicas, conforme segue.

3.3.1 Análise granulométrica

Para realizar a análise granulométrica (AG) dos materiais foi utilizada a porcentagem passante na peneira 200 mesh. A AG foi realizada em meio aquoso, por granulômetro a laser de marca Cilas, modelo 920, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais da UFRN.

3.3.2 Análise da plasticidade

A análise da plasticidade das argilas foi realizada por meio do método de Atterberg, com base nas normas: NBR 6457, para a preparação das amostras, NBR 6459, para determinação do limite de liquidez (LL) e NBR 7180, para determinação do limite de plasticidade (LP). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Solos do Departamento de Engenharia Civil da UFRN.

3.3.3 Análise química por fluorescência de raios X

É de grande importância o conhecimento da composição química das matérias-primas a serem utilizadas no experimento, de forma que possa contribuir com informações relevantes na interpretação dos resultados.

As análises químicas foram realizadas por meio de fluorescência de raios X (FRX), com amostras contendo granulometria inferior a 200 mesh (ABNT n° 200, 0,074mm), utilizando-se um espectrômetro por fluorescência de raios X do modelo EDX-700, da marca Shimadzu, localizado no Laboratório de Difração e

Fluorescência de raios X, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN. O ensaio foi realizado em uma atmosfera a vácuo, por meio do método semi-quantitativo para a determinação dos elementos presentes nas matérias-primas.

3.3.4 Análise mineralógica por difração de raios X

Para identificação das fases presentes nas matérias-primas, foram realizadas as análises mineralógicas por Difração de raios X (DRX) com amostras de granulometria inferior a 200 mesh, utilizando-se radiação Cu – K α , com tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA, com varredura de 2θ de 5° a 90° e velocidade de 5°/min. O equipamento utilizado foi o modelo XRD – 7000, da marca Shimadzu, localizado no Laboratório de Difração e Fluorescência de raios X, no Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN.

Para a realização das difratometrias das amostras após sinterização, foi utilizado o equipamento MiniFlexII, da marca Rigaku, localizado no Laboratório de Física do Departamento de Física da UFRN.

3.3.5 Análises térmicas

É importante conhecer as transformações que ocorrem no material durante o seu processo de sinterização (SANTOS, 1989). Neste trabalho, as análises térmicas TG e DTA das matérias-primas, foram realizadas utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, temperatura final de 1.000 °C em atmosfera de ar. O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo DTG-60H localizado no Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos da UFRN.

3.4 Formulações das amostras utilizando o planejamento experimental

As formulações utilizadas no experimento foram definidas a partir da técnica de planejamento experimental, com o intuito de possibilitar obter modelos

estatísticos que descrevam as propriedades tecnológicas do material cerâmico produzido.

Nessa pesquisa foi utilizado o planejamento experimental do tipo planejamento fatorial 2^k , um planejamento com 2 níveis (mínimo e máximo) e $k=3$ fatores, o que leva a realização de 8 formulações experimentais. O ponto central foi adicionado ao experimento com 2 repetições, perfazendo um total de 11 formulações experimentais, conforme mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Formulações Experimentais

Formulação	PR (%)	TS (°C)	PQ (h)
A	0	900	00:30
B	0	900	2:30
C	0	1120	00:30
D	0	1120	2:30
E	40	900	00:30
F	40	900	2:30
G	40	1120	00:30
H	40	1120	2:30
I	20	1010	01:30
J	20	1010	01:30
K	20	1010	01:30

Fonte: Do autor

Os fatores controláveis escolhidos foram: a temperatura de sinterização (TS), patamar de queima (PQ) e percentual de substituição do resíduo (PR) que variaram em três níveis: inferior, médio e superior. Para o fator TS os limites inferiores e superiores utilizados foram 900 e 1.120 °C, para o fator PQ os limites inferiores e superiores utilizados foram 30min e 2h30min, e para o fator PR os limites inferiores e superiores utilizados foram 0 e 40%.

Para o ponto central foram utilizados os valores intermediários de 1.010 °C, 1h30min e 20% para os fatores TS, PQ e PR, respectivamente. Para utilização no planejamento fatorial se faz necessário codificar os valores sendo representados por (-1), níveis inferiores, (0) níveis intermediários e (+1) níveis superiores, conforme mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Fatores codificados

Variáveis	NÍVEIS		
	-1	0	+1
Resíduo (%)	0	20	40
Temperatura (°C)	900	1.010	1.120
Patamar (h)	0:30	01:30	2:30

Fonte: Do autor

As variáveis respostas são as propriedades tecnológicas escolhidas para serem determinadas durante o experimento, são elas: Porosidade Aparente (PA), Absorção de Água (AA), Massa Específica Aparente (MEA), Retração Linear de Queima (RLQ) e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF).

Dessa forma foi possível construir a matriz de planejamento fatorial, composta por 11 experimentos, denominados de A, B, C, D, E, F, G, H, I, J e K, conforme a Tabela 3.3. Para cada formulação foram feitas 9 repetições.

Tabela 3.3 - Matriz codificada do planejamento

Formu- lação	Valores Codificados			Variáveis Respostas				
	% Residuo	Tempe- ratura	Patamar de Queima	PA (%)	AA (%)	MEA (g/cm ³)	RLQ (%)	TRF (MPa)
A	-1	-1	-1	-	-	-	-	-
B	-1	-1	+1	-	-	-	-	-
C	-1	+1	-1	-	-	-	-	-
D	-1	+1	+1	-	-	-	-	-
E	+1	-1	-1	-	-	-	-	-
F	+1	-1	+1	-	-	-	-	-
G	+1	+1	-1	-	-	-	-	-
H	+1	+1	+1	-	-	-	-	-
I	0	0	0	-	-	-	-	-
J	0	0	0	-	-	-	-	-
K	0	0	0	-	-	-	-	-

Fonte: Do autor

3.5 Preparação das amostras

Para todas as formulações foram utilizados os mesmos procedimentos para preparação das amostras. As matérias-primas foram secas em estufa por 24 horas a uma temperatura de 110 °C para retirada da umidade natural, após secagem foram destorroadas manualmente utilizando um almofariz de porcelana. Em seguida foram colocadas em moinho de bolas por 30 minutos e passadas na peneira 200 mesh. A porcentagem passante foi novamente colocada na estufa para secagem durante um período de 24 horas a uma temperatura de 110 °C.

Preparado o material deu-se início à fabricação dos corpos de prova. Na formulação de argila pura apenas foi adicionada a umidade de 10% para conformação das amostras, nas formulações com adição de resíduo, as matérias-primas foram primeiramente misturadas manualmente em recipiente de porcelana, nas proporções indicadas antes de adicionar a umidade. Após esta etapa, para a confecção de cada um dos corpos-de-prova, foram pesados 13 gramas do material, em balança com precisão de 0,01g e acondicionados em sacos plásticos fechados para manter a umidade. Em seguida as amostras foram conformadas por prensagem uniaxial utilizando-se uma matriz metálica com seção de 6 x 2cm e carga de prensagem de 25 MPa, sendo produzidos um total de 99 corpos-de-prova. A prensa utilizada para conformação foi da marca Servitech modelo CT-335 localizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN.

A cada etapa as amostras foram medidas e pesadas, a fim dessas informações serem utilizadas para obtenção das propriedades finais do produto cerâmico. Após a etapa de conformação, as amostras foram secas em estufa por um período de 24 horas a uma temperatura de 110 °C, em seguida deu-se início à sinterização das amostras nas temperaturas de 900 °C, 1.010 °C e 1.120 °C, empregando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e isotermas de 30 minutos, 1 hora e 30 minutos e 2 horas e 30 minutos, conforme planejamento experimental. Tanto após a secagem quanto após a sinterização todas as amostras foram pesadas em balança digital com precisão de 0,01g e medidas com paquímetro digital a fim dessas informações serem utilizadas para obtenção das propriedades finais do produto cerâmico.

3.6 Obtenção das Propriedades Tecnológicas

3.6.1 Absorção de água

Para a determinação da absorção de água dos corpos-de-prova foi realizado o procedimento de acordo com a NBR 15270-3, onde as amostras foram imersas em um recipiente contendo água, em volume suficiente para mantê-los totalmente imersos. Após 24 horas as amostras foram retiradas removendo o excesso de água superficial e em seguida pesadas em balança com resolução de 0,01g. O valor da absorção de água (AA) em percentagem (%) foi obtida segundo a Equação 3.1:

$$AA (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (3.1)$$

onde: AA é a absorção de água (%)

M_u = massa do corpo de prova saturado de água (g)

M_s = massa do corpo de prova seco (g)

3.6.2 Porosidade aparente

Foi utilizado o princípio de Arquimedes para a obtenção da porosidade aparente. O procedimento foi realizado simultaneamente com o ensaio de absorção de água, onde após a retirada da imersão em água, durante 24 horas, as amostras foram pesadas imersas em água destilada. A porosidade aparente (PA) foi determinada por meio da Equação 3.2, apresentada por SANTOS (1989):

$$PA (\%) = \frac{(M_u - M_s)}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.2)$$

onde: M_u = massa do corpo de prova úmido (g)

M_s = massa do corpo de prova seco (g)

M_i = massa do corpo de prova imerso em água (g)

3.6.3 Massa específica aparente

De posse dos valores da massa do corpo de prova úmido e massa do corpo de prova imerso em água, utilizados para a obtenção da porosidade e absorção de água, a massa específica aparente (MEA) dos corpos-de-prova foi determinada por meio da Equação 3.3, apresentada por SANTOS (1989):

$$MEA(g/cm^3) = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (3.3)$$

onde: M_s = massa do corpo de prova seco (g)

M_u = massa do corpo de prova úmido (g)

M_i = massa do corpo de prova imerso em água (g)

3.6.4 Retração linear de queima

Com um paquímetro digital foram determinadas as dimensões dos corpos-de-prova a verde (após secagem a 110 °C, por 24 horas) e após queima, para todas as formulações. A retração linear de queima (RLQ) foi determinada por meio da Equação 3.4, apresentada por SANTOS (1989):

$$RLQ(\%) = \frac{C_s - C_q}{C_s} \times 100 \quad (3.4)$$

onde: RLQ = retração linear de queima (%)

C_s = comprimento do corpo de prova após secagem (cm)

C_q = comprimento do corpo de prova após queima (cm)

3.6.5 Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão (TRF) foi analisada através do teste de flexão em três pontos. O equipamento utilizado foi o modelo BZ 2.5/TS1T da marca Zick/Roell, operando a uma velocidade de 0,5mm/min com 50 mm de distância entre apoios para as peças maiores e 45mm de distância para as peças menores (que tiveram maior retração pós queima). O equipamento está localizado no Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos da UFRN. O valor da TRF foi determinado por meio da Equação 3.5, apresentada por SANTOS (1989) e utilizada ao longo das décadas por diversos autores, como Silva (2008) e Medeiros (2014):

$$TRF(kgf/cm^2) = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3.5)$$

onde: TRF = tensão de ruptura à flexão (MPa)

P = carga atingida no momento da ruptura (N)

L = distância entre os apoios do corpo de prova (mm)

b = largura do corpo de prova no local da ruptura (mm)

h = altura do corpo de prova no local da ruptura (mm)

3.6.6 Microscopia eletrônica de varredura

A análise microscópica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na seção de ruptura de cada uma das formulações. As micrografias foram obtidas por meio do equipamento de modelo RM-3000, da marca Hitachi, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN.

3.7 Otimização das respostas com o planejamento estatístico

Com base nas respostas experimentais encontradas os modelos estatísticos (ou equações de regressão) foram determinados. Os modelos foram validados através do cálculo da análise de variância (ANOVA), que foi utilizado para verificação da significância e da predição dos modelos. Os resultados foram otimizados por meio da análise das superfícies de resposta, que demonstraram os pontos ótimos de operação para cada parâmetro estudado, ou seja, as melhores faixas de trabalho.

O tratamento dos dados para otimização consistiu basicamente em 4 etapas, as quais foram realizadas para cada uma das variáveis respostas do experimento, PA, AA, MEA, RLQ e TRF:

1ª) Obtenção do modelo estatístico: os dados foram modelados através de uma equação matemática, cujo objetivo é poder prever novos valores das variáveis respostas em pontos diferentes daqueles usados nos experimentos, mas dentro da faixa operacional. Com o auxílio do programa Statistica 7.0 foram determinados os modelos estatísticos, ou seja, as equações que representam cada uma das respostas estudadas em função dos fatores (ou variáveis) utilizados;

2ª) Verificação da significância e preditividade com a análise de variância (ANOVA): nesta etapa, verifica-se se efeitos das variáveis sobre as respostas são significativos e se podem prever outros resultados dentro do intervalo, porém diferentes dos experimentados. Para isso foi determinado um valor de confiança de 95% e com o auxílio do programa Statistica 7.0 a tabela ANOVA foi gerada comparando-se, em seguida, o valor do F calculado mostrado na tabela com o valor do F tabelado, a fim de validar, ou não, o modelo encontrado;

3ª) Obtenção dos diagramas de pareto: com o auxílio do programa Statistica 7.0, foram obtidos os diagramas de pareto para cada uma das respostas estudadas, a fim de verificar quais os fatores que exercem, ou não, influencia significativa sobre cada uma das respostas;

4ª) Otimização dos resultados: por meio da análise das superfícies de respostas, obtidas com o auxílio do programa Statistica 7.0, foi possível verificar os melhores pontos sobre a curva que otimizam os resultados para cada uma das propriedades em estudo, ou seja, foi possível observar quais os valores das variáveis que resultam em uma melhor resposta para o experimento.

CAPÍTULO 4

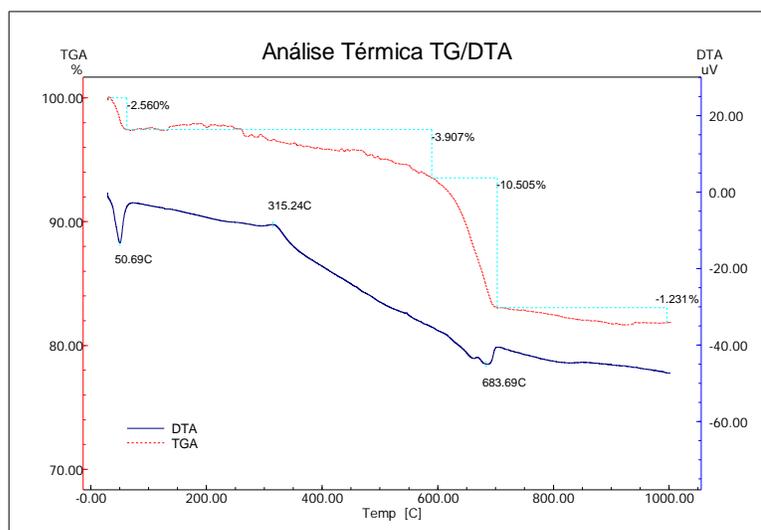
4 Resultados e discussões

4.1 Ensaios preliminares

4.1.1 Análise térmica

Analisando o resultado da análise térmica, apresentado na Figura 4.1, foi possível verificar que o resíduo *in natura* perde em torno de 18% de massa, à medida que a temperatura se eleva, tornando-se inviável o seu uso em material cerâmico, tendo em vista que produzirá peças com elevado índice de vazios, tornando-as porosas, comprometendo as propriedades de absorção e resistência mecânica. Dessa forma, foi realizado um tratamento térmico no resíduo, para averiguar a possibilidade de sua utilização nesse experimento.

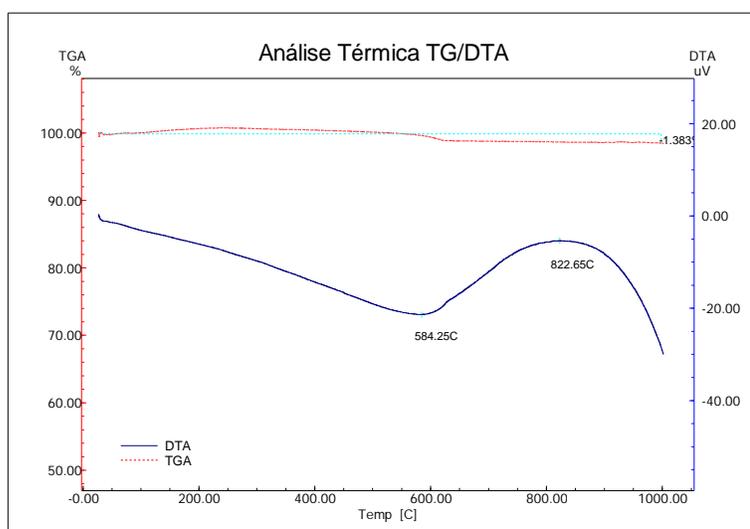
Figura 4.1 - Análise térmica TG/DTA do resíduo



Fonte: Do autor

O tratamento consistiu em levar o material a um forno elétrico com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até atingir a temperatura de 1.000 °C, que se manteve por 1 hora. Em seguida foi realizada nova análise térmica cujo resultado está apresentado na Figura 4.2. Analisando o gráfico TG/DTA, foi possível verificar que após a realização do tratamento o resíduo passou a perder menos de 2% de massa na medida em que a temperatura se eleva, podendo-se concluir que se tornou viável o seu uso em material cerâmico apenas após o tratamento térmico. Os picos exotérmicos e endotérmicos da DTA serão explicados em momento posterior.

Figura 4.2 - Análise térmica TG/DTA do resíduo pós tratamento térmico



Fonte: Do autor

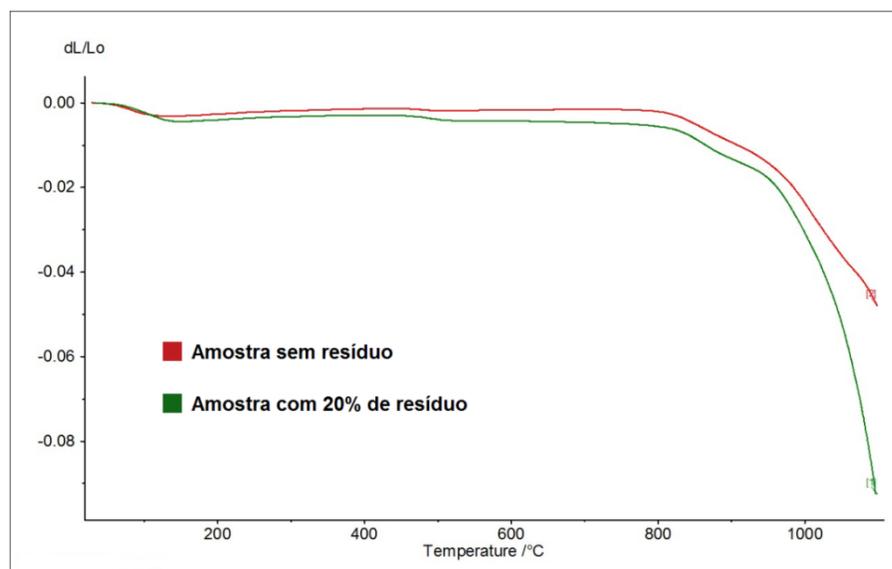
Diante dos ensaios realizados, pode-se concluir que o cascalho de perfuração pode ser utilizado para a fabricação de cerâmica vermelha, desde que seja realizado um tratamento térmico, devido a sua elevada perda de massa quando *in natura*, verificada nas análises térmicas realizadas.

4.1.2 Dilatometria

As dilatometrias realizadas nas amostras sem resíduo e com 20% de resíduo têm seus resultados apresentados na Figura 4.3. Analisando o gráfico foi possível

verificar que, tanto para o material puro quanto para o material com substituição de 20% de resíduo, o processo de sinterização só se inicia quando a temperatura atinge cerca de 900 °C, onde se inicia a contração dos materiais, sendo assim definida como a temperatura de sinterização mínima para realização dos experimentos. A temperatura experimental máxima foi determinada como sendo 1.120 °C.

Figura 4.3 - Análise dilatométrica da amostra sem resíduo e com 20% de resíduo



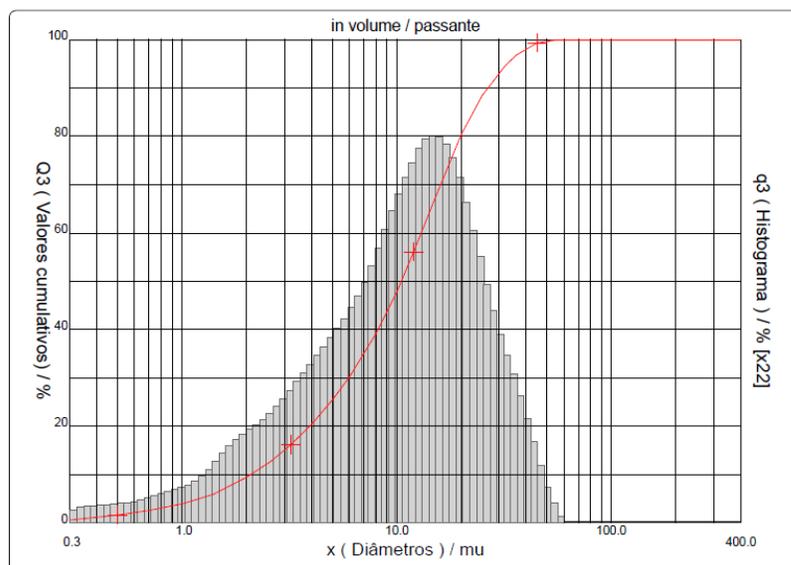
Fonte: Do autor

4.2 Caracterização das matérias-primas

4.2.1 Análise granulométrica

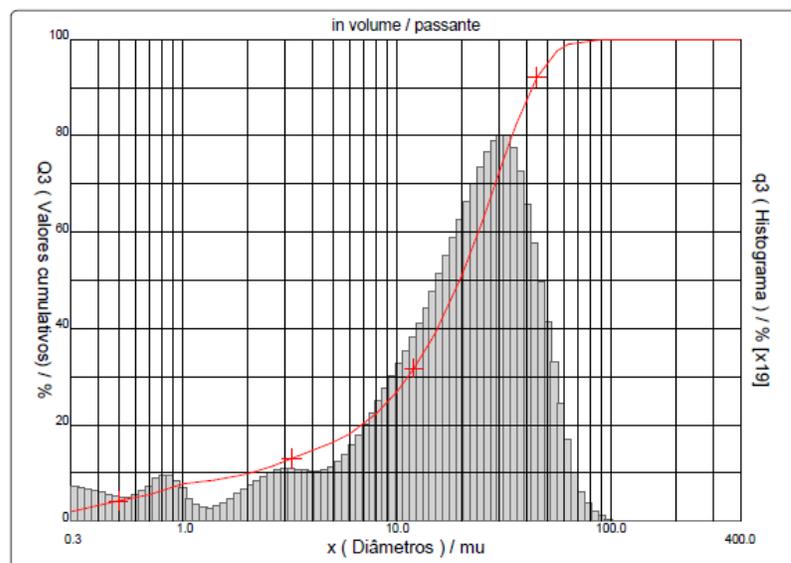
A curva granulométrica da massa cerâmica está apresentada na Figura 4.4 e a do resíduo está apresentada na Figura 4.5. Observa-se que a massa cerâmica apresenta um comportamento monomodal e o resíduo um comportamento trimodal.

Figura 4.4 - Curva granulométrica da massa cerâmica



Fonte: Do autor

Figura 4.5 - Curva granulométrica do resíduo



Fonte: Do autor

O resultado apresentou um percentual de partículas $< 2 \mu\text{m}$ de 9,46% na massa cerâmica, e de 9,81% para o resíduo, sendo percentuais bastante

semelhantes e característicos de material argiloso. O restante da amostra apresentou diâmetros característicos de silte.

Obteve-se ainda que 10% da amostra da massa cerâmica apresentam diâmetros de até 2,09 μm e o resíduo de até 2,06 μm , 50% da massa cerâmica apresenta diâmetros de até 10,5 μm e o resíduo de 19,6 μm , e 90% da amostra da massa cerâmica apresenta diâmetros de até 26,67 μm e o resíduo 42,89 μm . Os diâmetros médios encontrados foram de 12,75 μm para a massa cerâmica e de 21,64 μm para o resíduo.

De um modo geral, o resíduo apresenta partículas maiores que a argila, o que diminui a compactação das amostras que possuem resíduo em sua formulação. Tanto o resíduo quanto a argila apresenta 10% de suas partículas com diâmetros característicos de argila e 90% característicos de silte.

4.2.2 Análise de plasticidade

Os resultados da análise de plasticidade das matérias-primas estão apresentados na Tabela 4.2,

Observa-se que a massa cerâmica se classifica como um material medianamente plástico, devido à proporção de mistura de argilas que constituem a massa cerâmica, na proporção de 1 parte plástica para 3 partes não plásticas.

Já o resíduo de cascalho de perfuração pode ser considerado um material não plástico por não ter sido possível encontrar seus limites de liquidez e de plasticidade.

Tabela 4.1 - Plasticidade das matérias-primas

Material	LL (%)	LP (%)	IP (%)	Classificação
Massa Cerâmica	49	34,7	14,3	Medianamente Plástico
Resíduo	ND	ND	ND	Não Plástico

Fonte: Do autor

4.2.3 Análise química por fluorescência de raios X

Os resultados da análise química por fluorescência de raios X das matérias-primas estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição química das matérias-primas

Material	Massa Cerâmica	Resíduo
SiO ₂	39,74	14,55
BaO	-	37,22
Fe ₂ O ₃	27,83	7,62
Al ₂ O ₃	21,79	5,23
CaO	1,17	20,65
MgO	3,6	12,96
K ₂ O	3,03	0,8
TiO ₂	1,65	-
SrO	-	0,93
ZrO ₂	0,54	-
MnO	0,26	-
Y ₂ O ₃	0,15	-
SO ₃	0,09	-
V ₂ O ₅	0,09	-
Vr ₂ O ₃	0,06	-
ZnO	-	0,04

Fonte: Do autor

A massa cerâmica apresenta como principal constituinte a sílica (SiO₂), característico de material argiloso, bem como o alto teor de óxido de ferro (Fe₂O₃), responsável pela cor avermelhada das peças após a queima.

De acordo com Santos (1989), o conteúdo de SiO₂ é devido a silicatos (argilominerais, micas e feldspatos) e à sílica livre, sendo esta proveniente do quartzo, que em uma argila causa redução da plasticidade e baixa retração linear. Quando a presença do TiO₂ é assinalada, indica geralmente origem sedimentar. A argila apresenta ainda, em sua composição, os fundentes CaO, MgO e K₂O, em

baixo percentual, representando 7,8% do total da amostra, que tendem a baixar a refratariedade das argilas.

Já no resíduo observa-se um alto teor de óxido de bário (BaO). A justificativa para sua presença na amostra está relacionada ao fato de que no fluido de perfuração a barinita (BaSO₄) é acrescentado à composição para aumentar a sua densidade. A ocorrência do alto teor de CaO pode ser proveniente das rochas carbonáceas dos reservatórios petrolíferos.

Analisando também o teor de SiO₂ podemos concluir que parte da amostra é formada por argila, proveniente da formação submetida à perfuração. Observa-se ainda a presença dos fundentes (Fe₂O₃, CaO, MgO e K₂O), representando 42,03% da amostra, podendo contribuir para a redução da temperatura de sinterização.

Os resultados da análise química por fluorescência de raios X das formulações sinterizadas, A, B, C, D, E, F, G, H e J, estão apresentados na Tabela 4.3. As formulações I e K não foram incluídas por apresentarem as mesmas condições experimentais da amostra J (PR, TS e PQ).

Tabela 4.3 - Composição química das formulações sinterizadas

Material	Formulação								
	A	B	C	D	E	F	G	H	J
SiO ₂	38,40	46,13	46,24	41,76	33,19	32,17	31,00	31,38	37,02
BaO	-	-	-	-	15,46	15,42	18,01	22,31	10,52
Fe ₂ O ₃	30,15	19,00	21,65	27,12	13,59	14,26	15,13	14,29	18,24
Al ₂ O ₃	21,29	23,81	22,87	21,50	17,02	16,93	15,76	14,89	19,43
CaO	1,21	1,13	1,30	1,37	7,85	8,12	8,18	8,09	4,72
MgO	3,46	3,77	2,99	2,99	5,80	6,44	5,29	4,74	4,31
K ₂ O	3,09	3,08	3,01	3,01	2,23	2,17	2,01	1,92	2,49
SO ₃	-	-	-	-	4,57	4,24	4,13	1,92	2,63
TiO ₂	1,91	1,26	1,56	1,82	-	-	-	-	-
SrO	0,145	0,12	0,14	0,14	0,31	0,26	0,50	0,46	0,27
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	0,38
MnO	0,34	0,21	0,24	0,30	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Do autor

As composições químicas das amostras sinterizadas são semelhantes quando comparadas as que possuem o mesmo percentual de resíduo em sua formulação. Por exemplo, as amostras A, B, C e D não possuem resíduo em sua formulação, sendo a diferença entre elas apenas a temperatura de sinterização e patamar de queima, apresentaram entre si, composições semelhantes.

O mesmo ocorre com as formulações E, F, G, H e J, que apresentam em sua formulação 40% de resíduo, sendo a diferença entre elas apenas a temperatura de sinterização e patamar de queima, apresentaram entre si, composições semelhantes.

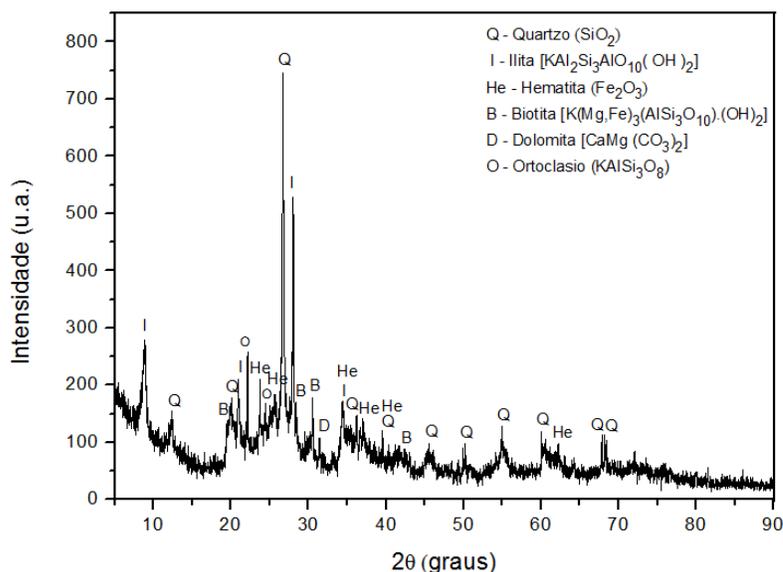
Já a amostra J, que apresenta em sua formulação 20% de resíduo, tem sua composição um pouco diferente das demais. Diante disso se pode concluir que os fatores TS e PQ não provocaram grandes variações na composição dos materiais, sendo praticamente o valor de PR responsável por isso.

4.2.4 Análise mineralógica por difração de raios X

Os resultados das análises mineralógicas por difração de raios X das matérias-primas estão apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7. Na massa cerâmica foram identificadas fases de quartzo, ilita, hematita, biotita, dolomita e ortoclásio.

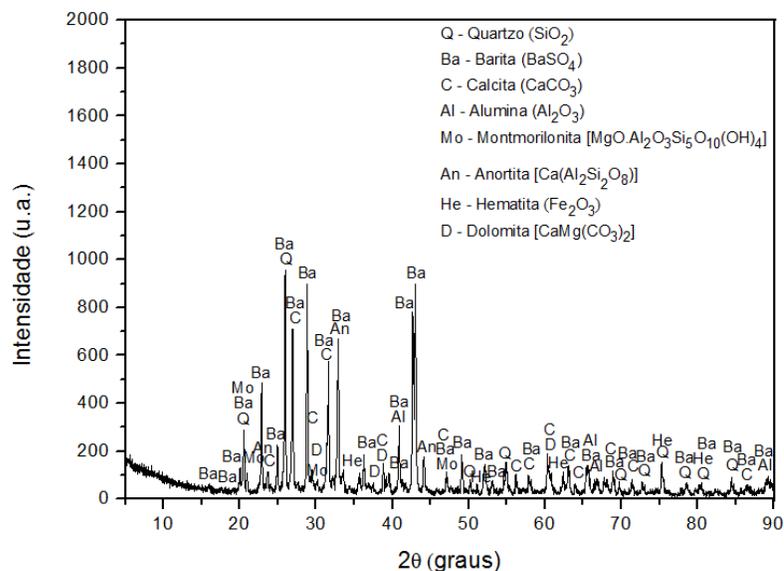
Já no resíduo, as fases presentes são quartzo, barita, calcita, alumina, montmorilonita, anortita, hematita e dolomita. As fases encontradas nos dois materiais se mostraram coerentes com as respectivas análises de fluorescência de raios X, já apresentadas na Tabela 4.2.

Figura 4.6 - Difratoograma da massa cerâmica



Fonte: Do autor

Figura 4.7 - Difratoograma do resíduo pós tratamento térmico



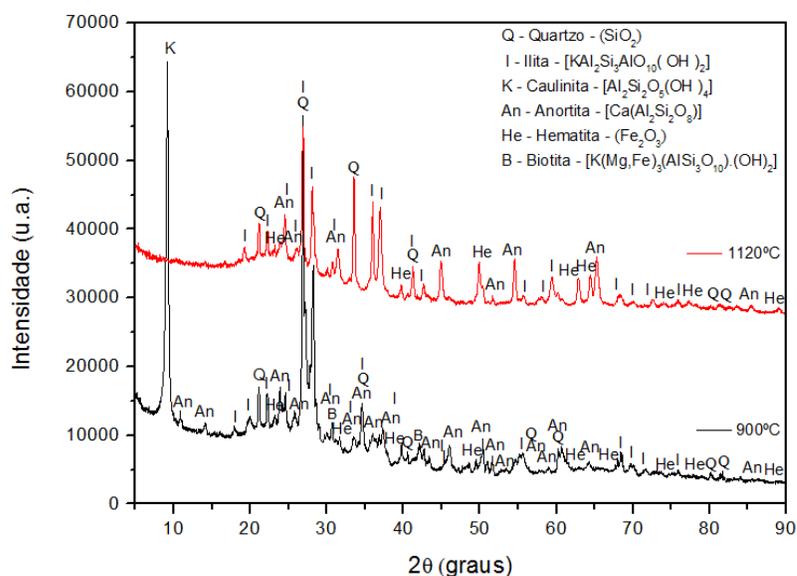
Fonte: Do autor

Os resultados das análises mineralógicas por difração de raios X das formulações A, C, E, G, e J, já sinterizadas, estão apresentadas nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10. Os difratogramas das formulações B, D, F e H não foram incluídos por apresentarem os mesmos padrões de difração das amostras A, C, E e G, respectivamente, e consequentemente as mesmas fases, não apresentando

mudança com a variação do patamar de queima. As formulações I e K também não foram incluídas, por apresentarem as mesmas condições experimentais da amostra J, conforme foi dito anteriormente.

Na Figura 4.8 temos a amostra A, argila pura, sinterizada a 900 °C, onde foram identificadas as fases de quartzo, illita, caulinita, anortita, hematita e biotita, identificada pela linha preta. E a amostra C, argila pura, sinterizada a 1.120 °C, onde as mesmas fases foram identificadas, com exceção da caulinita e biotita, identificada pela linha vermelha.

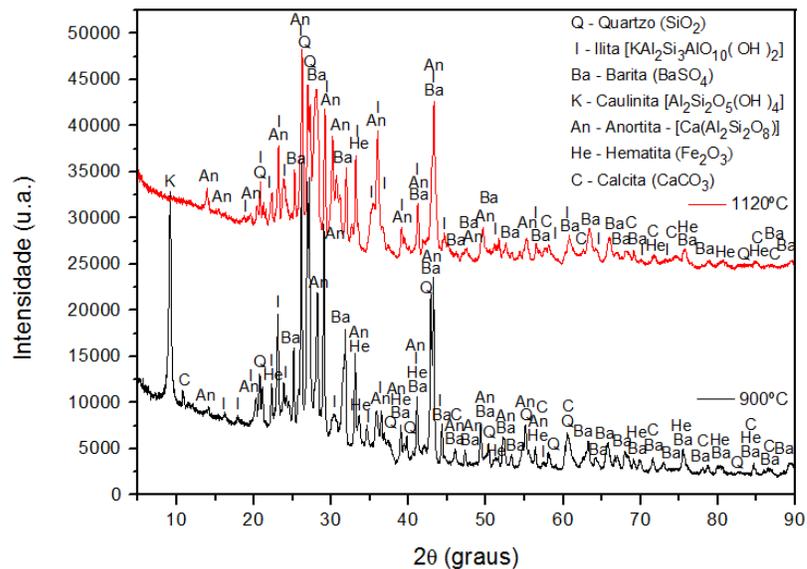
Figura 4.8 - Difratogramas das formulações A e C



Fonte: Do autor

Na Figura 4.9 temos a amostra E, com substituição de 40% de resíduo, sinterizada a 900 °C, onde foram identificadas as fases de quartzo, illita, barita, caulinita, anortita, hematita e calcita, identificada pela linha preta. E a amostra G, com substituição de 40% de resíduo, sinterizada a 1.120 °C, onde as mesmas fases foram identificadas, com exceção da caulinita, identificada pela linha vermelha.

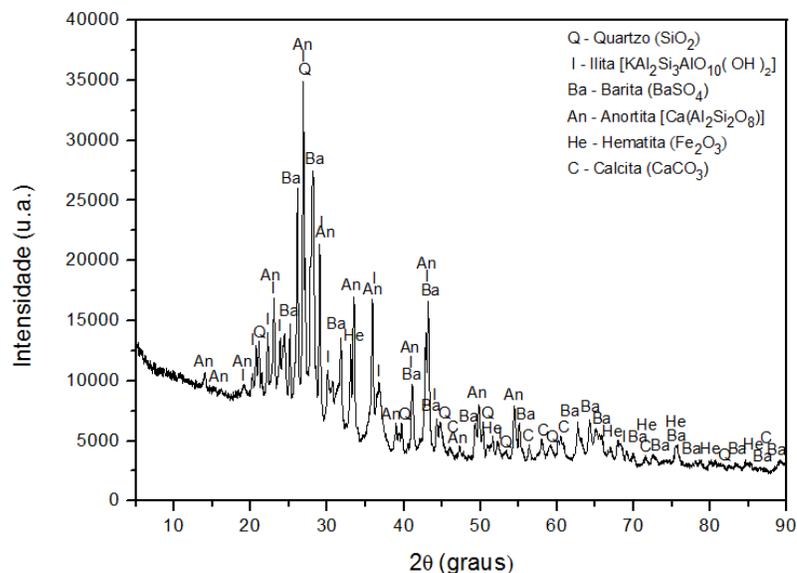
Figura 4.9 - Difratomogramas das formulações E e G



Fonte: Do autor

Na Figura 4.10 temos a amostra J, com substituição de 20% de resíduo, sinterizada a 1.010 °C, foram identificadas as fases de quartzo, ilita, barita, anortita, hematita e calcita.

Figura 4.10 - Difrátograma da formulação J



Fonte: Do autor

Com base nos difratogramas apresentados, verifica-se que as fases presentes mostraram-se coerentes com as análises químicas já apresentadas na Tabela 4.3.

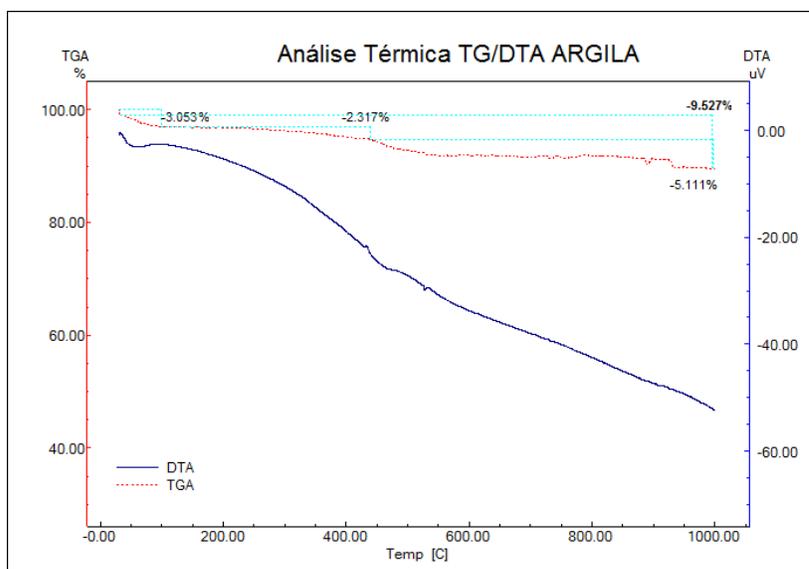
Observa-se que a barita e a calcita são fases presentes apenas nas amostras com adição de resíduo, por apresentarem BaO e CaO em percentuais significativos em suas fluorescências de raios X. A caulinita é uma fase que se mostrou presente apenas nas amostras sinterizadas a 900 °C, assim como a biotita, na formulação de argila pura, queimada a 900 °C.

4.2.5 Análises térmicas

As análises térmicas TG e DTA das matérias-primas estão apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12.

Na TG/DTA da argila (Figura 4.11), observa-se que ela perde em torno de 9,5% de sua massa. Dois picos endotérmicos foram identificados, o primeiro ocorre em torno de 100 °C que é atribuída à saída de água livre e o segundo perda em torno de 400 a 450 °C, sendo decorrente da perda de água estrutural.

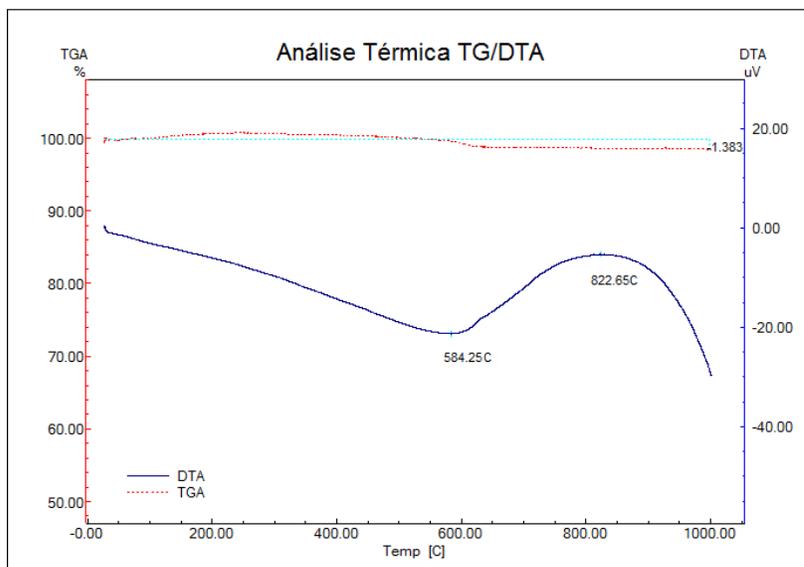
Figura 4.11- Análises Térmicas da Massa Cerâmica



Fonte: Do autor

Na TG/DTA do resíduo após tratamento térmico (Figura 4.12), observa-se que ele perde em torno 1,38% de sua massa. Um pico endotérmico foi identificado a 584,25 °C está relacionado à transformação de quartzo-alfa em quartzo-beta, que ocorre geralmente a 570 °C, segundo Santos (1989). Um pico exotérmico, que ocorre a 822,65 °C pode estar relacionado à decomposição do carbonato de cálcio.

Figura 4.12 - Análises Térmicas do Resíduo



Fonte: Do autor

4.3 Propriedades tecnológicas

As propriedades tecnológicas foram obtidas conforme procedimento descrito no item 3.6, os ensaios foram realizados com 9 amostras para cada uma das formulações, sendo a Tabela 4.4 o resultado da média dessas amostras.

Comparando-se as propriedades das formulações de argila pura com as formulações contendo resíduos, observa-se que apresentaram uma faixa de valores bem aproximados para as propriedades de PA, AA, RLQ e MEA, com exceção das formulações C e D que foram sinterizadas a uma temperatura de 1.120 °C, onde apresentaram um valor mais elevado de RLQ e bem menor para PA e AA.

Para a propriedade de TRF observa-se claramente que, à medida que se adiciona resíduo na formulação, o valor para esta propriedade diminui, podendo ser

compensado pelo aumento da TS, observado quando comparamos os valores das formulações A e B sem resíduos, com os valores de I, J, K, com 20% de resíduo e um maior valor de TS.

Tabela 4.4 - Resultado das Propriedades Tecnológicas

RESUMO DOS EXPERIMENTOS - MÉDIA								
Formu- lação	Fatores			Respostas				
	PR (%)	TS (°C)	PQ (h)	PA (%)	AA (%)	MEA (g/cm ³)	RLQ (%)	TRF (Mpa)
A	0	900	0:30	31,29	16,74	1,87	0,82	10,08
B	0	900	2:30	29,95	15,82	1,89	1,20	12,49
C	0	1.120	0:30	0,95	0,37	2,60	12,18	55,10
D	0	1.120	2:30	0,95	0,36	2,60	11,46	51,99
E	40	900	0:30	32,97	16,25	2,03	0,33	6,58
F	40	900	2:30	33,09	16,26	2,03	0,33	6,45
G	40	1.120	0:30	33,96	17,16	1,98	0,04	6,13
H	40	1.120	2:30	31,36	16,36	1,91	0,12	7,11
I	20	1.010	1:30	27,64	13,45	2,06	1,73	13,55
J	20	1.010	1:30	27,54	13,39	2,05	1,70	13,70
K	20	1.010	1:30	30,57	15,39	1,99	1,62	12,35

Fonte: Do autor

Outro fator interessante, é que quanto maior o percentual de resíduo, menor é a RLQ, mesmo quando se eleva a temperatura, este fato pode ser bem observado comparando-se os resultados obtidos das formulações como C e D, sem resíduo, com G e H, com 40% resíduo, sinterizadas na temperatura de 1.120 °C.

Observa-se ainda que, nas formulações submetidas às mesmas condições, com patamares de queima diferentes não apresentam grandes variações nos resultados das propriedades.

A influência de cada fator nas respostas e seus valores ótimos serão discutidos em encontrados mais adiante, no item 4.3.1.

Com base na norma NBR 15270-1 (ABNT, 2005) e NBR 15310 (ABNT, 2009), para a propriedade de Absorção de Água, e na literatura de SANTOS (1989), para a

propriedade de Tensão de Ruptura à Flexão, foi construída a Tabela 4.5 das propriedades físico-mecânicas requeridas para aplicação em produtos da cerâmica vermelha.

Tabela 4.5 - Propriedades físico-mecânicas requeridas para a aplicação em cerâmica vermelha.

PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS		
Aplicações	AA (%)	TRF (Mpa)
Tijolo Maciço	8% < AA < 22%	≥ 2,00
Tijolo Furado	8% < AA < 22%	≥ 5,50
Telha	AA < 20%	≥ 6,50

Fonte: Do autor

Com base nas tabelas 4.4 e 4.5 foi possível obter a Tabela 4.6 com as possibilidades de utilização das formulações estudadas na fabricação de produtos cerâmicos.

Tabela 4.6 - Possibilidades de Utilização das Formulações em Produtos Cerâmicos

POSSIBILIDADES DE UTILIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES						
Formulação	PR (%)	TS (°C)	PQ (h)	Tijolo Maciço	Tijolo Furado	Telha
A	0	900	0:30	Sim	Sim	Sim
B	0	900	2:30	Sim	Sim	Sim
C	0	1.120	0:30	Não	Não	Sim
D	0	1.120	2:30	Não	Não	Sim
E	40	900	0:30	Sim	Sim	Sim
F	40	900	2:30	Sim	Sim	Não
G	40	1.120	0:30	Sim	Sim	Não
H	40	1.120	2:30	Sim	Sim	Sim
I	20	1.010	1:30	Sim	Sim	Sim
J	20	1.010	1:30	Sim	Sim	Sim
K	20	1.010	1:30	Sim	Sim	Sim

Fonte: Do autor

Com todas as formulações é possível produzir tijolos cerâmicos maciços e tijolos furados, excetuando-se as formulações C e D, composta 100% de massa cerâmica e sinterizadas a 1.120 °C, que não atendeu às propriedades requeridas devido ao seu baixo valor de AA (inferior a 8%). Já para produção de telhas as formulações F e G não atenderam à propriedade de TRF, apesar de terem se aproximado bastante do valor mínimo requerido. A formulação E e H apesar de terem se enquadrado nos requisitos, ficaram muito próximas ao valor limite.

4.3.1 Otimização dos resultados com o planejamento estatístico

O objetivo desse tópico é apresentar e discutir os resultados obtidos para as propriedades tecnológicas do produto final por meio dos experimentos, dando a esses, um tratamento estatístico para obtenção dos modelos que representam o comportamento das propriedades tecnológicas do material cerâmico. Os dados experimentais foram coletados e inseridos no programa Statistica 7.0, a tabela 4.7 representa a matriz de planejamento utilizada.

Tabela 4.7 – Matriz de Planejamento

VALORES REAIS			VALORES CODIFICADOS			RESPOSTAS EXPERIMENTAIS				
PR (%)	TS (°C)	PQ (h)	PR (%)	TS (°C)	PQ (h)	PA(%)	AA(%)	MEA (g/cm ³)	RLQ (%)	TRF (MPa)
0	900	00:30	-1	-1	-1	31,29	16,74	1,87	0,82	10,08
0	900	02:30	-1	-1	1	29,95	15,82	1,89	1,2	12,49
0	1.120	00:30	-1	1	-1	0,95	0,37	2,6	12,18	55,1
0	1.120	02:30	-1	1	1	0,95	0,36	2,6	11,46	51,99
40	900	00:30	1	-1	-1	32,97	16,25	2,03	0,33	6,58
40	900	02:30	1	-1	1	33,09	16,26	2,03	0,33	6,45
40	1.120	00:30	1	1	-1	33,96	17,16	1,98	0,04	6,13
40	1.120	02:30	1	1	1	31,36	16,36	1,91	0,12	7,11
20	1.010	01:30	0	0	0	27,64	13,45	2,06	1,73	13,55
20	1.010	01:30	0	0	0	27,54	13,39	2,05	1,7	13,7
20	1.010	01:30	0	0	0	30,57	15,39	1,99	1,62	12,35

Fonte: Do autor

4.3.1.1 Obtenção dos modelos estatísticos

A partir da média dos resultados de Porosidade Aparente (PA), Absorção de Água (AA), Massa Específica Aparente (MEA), Retração Linear de Queima (RLQ) e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF), apresentados na Tabela 4.7, foi possível analisar o comportamento das respostas encontradas, do ponto de vista estatístico, por meio da geração de equações de regressão (ou modelos estatísticos) com o auxílio do programa Statistica 7.0.

As Equações 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 representam os modelos estatísticos encontrados para representar as respostas: PA, AA, MEA, RLQ e TRF, respectivamente. Para as respostas PA, AA, MEA as equações que melhor se ajustaram ao modelo foram as lineares, já para as respostas RLQ e TRF as equações que melhor se ajustaram ao modelo foram as equações quadráticas, tendo demonstrado melhores resultados no teste F (o qual será explicado no item 4.3.1.3):

$$PA = 25,47909 + (8,53 \times PR) - (7,51 \times TS) - (0,4775 \times PQ) + 7,325 \times (PR \times TQ) - 0,1425 \times (PR \times PQ) - 0,172 \times (TQ \times PQ) \quad (4.1)$$

$$AA = 12,86818 + (4,0925 \times PR) - (3,8525 \times TS) - (0,215 \times PQ) + 4,105 \times (PR \times TQ) - 0,0175 \times (PR \times PQ) - 0,0125 \times (TQ \times PQ) \quad (4.2)$$

$$MEA = 2,091818 - (0,12625 \times PR) + (0,15875 \times TS) - (0,00625 \times PQ) - 0,20125 \times (PR \times TQ) - 0,01125 \times (PR \times PQ) - 0,01125 \times (TQ \times PQ) \quad (4.3)$$

$$RLQ = 1,6833 - (3,105 \times PR) + (1,62667 \times PR^2) + (2,64 \times TS) - (0,0325 \times PQ) - 2,765 \times (PR \times TQ) + 0,0525 \times (PR \times PQ) - 0,1275 \times (TQ \times PQ) \quad (4.4)$$

$$TRF = 13,2 - (12,9238 \times PR) + (6,2913 \times PR^2) + (10,5913 \times TS) + (0,0188 \times PQ) - 10,5388 \times (PR \times TQ) + 0,1938 \times (PR \times PQ) - 0,5513 \times (TQ \times PQ) \quad (4.5)$$

onde: PA = Porosidade Aparente

AA = Absorção de Água

MEA = Massa Específica Aparente

RLQ = Retração Linear de Queima

TRF = Tensão de Ruptura à Flexão

PR = Percentual de Resíduo

TS = Temperatura de Sinterização

PQ = Patamar de Queima

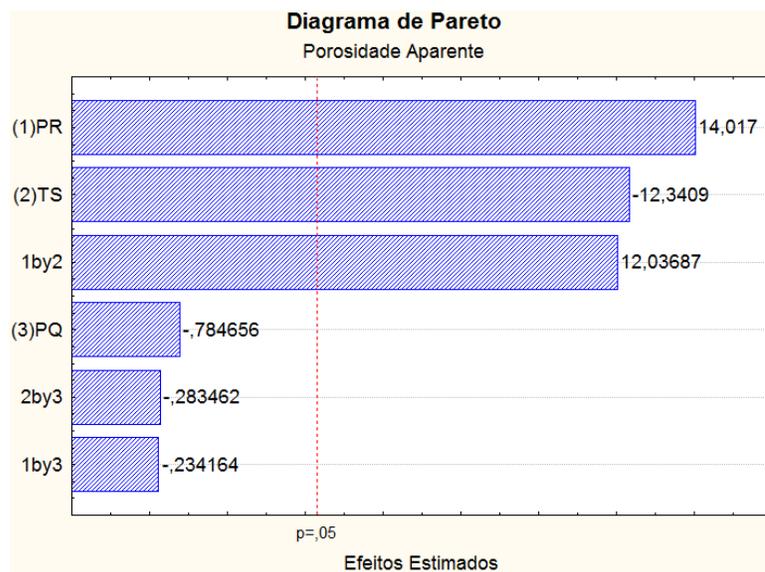
Com a obtenção das equações é possível determinar valores das propriedades respostas utilizando variáveis que não foram ensaiadas no experimento, desde que estejam dentro do intervalo dos níveis utilizados. Mais adiante, os modelos serão validados, a fim de verificar se as equações são realmente válidas para prever outros resultados, ou seja, se são modelos significantes e preditivos.

4.3.1.2 Obtenção dos diagramas de pareto

As Figuras 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 representam os diagramas de Pareto das propriedades PA, AA, MEA, RLQ e TRF, respectivamente, que mostram quais as variáveis que exercem influência nas respostas.

Observa-se no diagrama apresentado na Figura 4.13, que apenas as variáveis PR e TS exercem influencia sobre a resposta para a propriedade PA, sendo PR a que exerce maior influência. A variável PR exerce efeito diretamente proporcional, ou seja, quanto maior o percentual de resíduo maior será a porosidade aparente. Já para a variável TS o efeito é inversamente proporcional, ou seja, quanto maior a temperatura de sinterização menor será a porosidade aparente. Observa-se também que existe um efeito significativo de interação entre as variáveis PR e TS, diretamente proporcional à resposta PA. A variável PQ não possui efeito significativo para a resposta PA, assim como a interação de PQ com as variáveis PR e TS também não possuem influencia significativa.

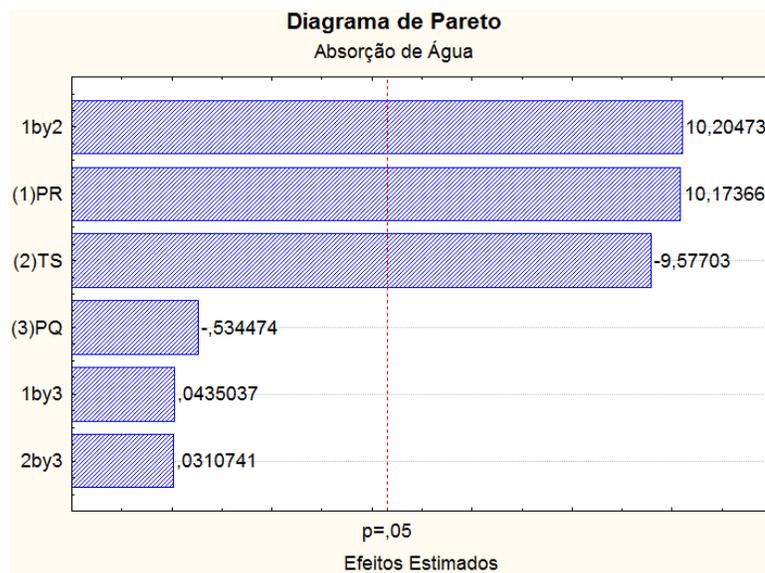
Figura 4.13 - Diagrama de Pareto para Porosidade Aparente



Fonte: Do autor

Um comportamento semelhante ocorre com o diagrama apresentado na Figura 4.14, para a propriedade de AA, sendo a única diferença que a interação entre as variáveis PR e TS exercem maior influencia, com uma diferença mínima entre a variável PR. O comportamento semelhante para essas duas respostas se dá pelo fato da AA e PA estarem diretamente ligadas.

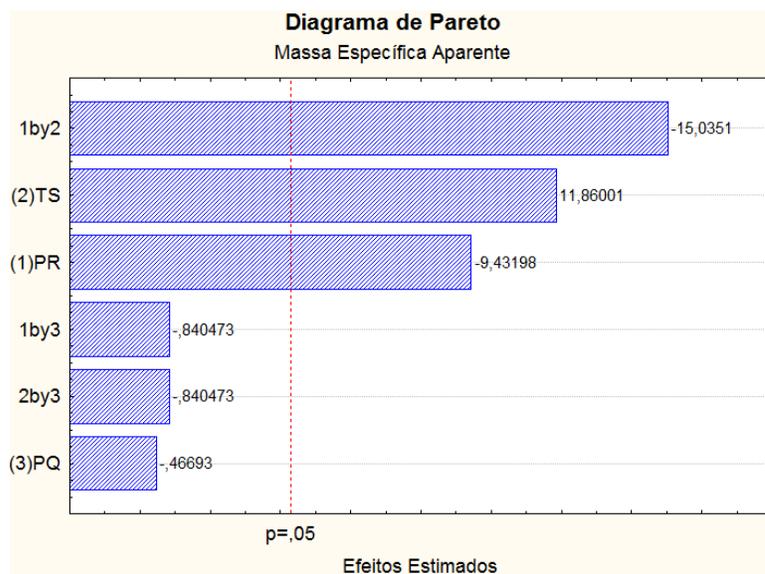
Figura 4.14 - Diagrama de Pareto para Absorção de Água



Fonte: Do autor

No diagrama apresentado na Figura 4.15, observa-se também que apenas as variáveis PR e TS exercem influência sobre a resposta para a propriedade MEA, sendo a interação entre TS e PR a que exerce maior influência, de forma inversamente proporcional. A variável TS exerce efeito diretamente proporcional, já para a variável PR o efeito é inversamente proporcional. A variável PQ não possui efeito significativo para essa resposta, assim como a interação de PQ com as variáveis PR e TS.

Figura 4.15 - Diagrama de Pareto para Massa Específica Aparente

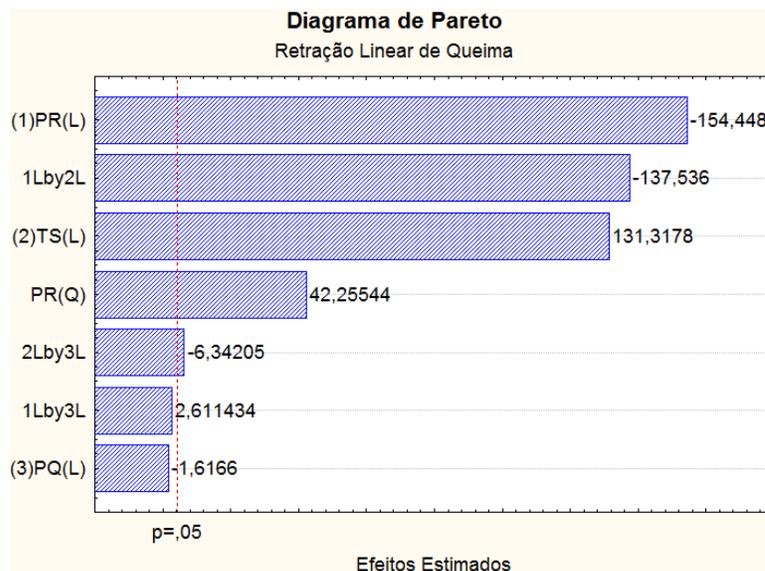


Fonte: Do autor

No diagrama apresentado na Figura 4.16, observa-se também que apenas as variáveis PR e TS exercem influência sobre a resposta para a propriedade RLQ, sendo a variável PR que exerce maior influência, de forma inversamente proporcional. Observa-se ainda a influência quadrática da variável PR de forma diretamente proporcional à RLQ, porém com uma menor significância que em sua influência linear. A variável TS exerce efeito diretamente proporcional na propriedade RLQ. Existe um efeito significativo de interação entre as variáveis PR e TS, inversamente proporcional à resposta RLQ. A variável PQ, sozinha, não possui efeito significativo para essa resposta, assim como a interação de PQ com a variável TS também não possui influência significativa, porém observa-se uma pequena

influencia da interação de TS com PQ, de forma inversamente proporcional ao valor da RLQ.

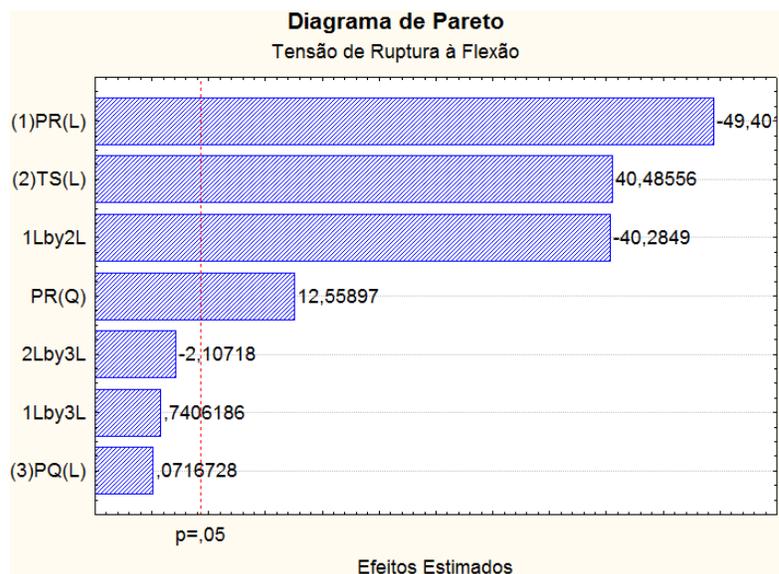
Figura 4.16 - Diagrama de Pareto para Retração Linear de Queima



Fonte: Do autor

Finalmente, no diagrama apresentado na figura 4.17, ainda observa-se que apenas as variáveis PR e TS exercem influencia sobre a resposta para a propriedade TRF, sendo a variável PR que que exerce maior influência, de forma inversamente proporcional à RLQ. Observa-se ainda a influência quadrática da variável PR de forma diretamente proporcional à RLQ, porém com uma menor significância que em sua influencia linear. A variável TS exerce efeito diretamente proporcional sobre a RLQ. Existe um efeito significativo de interação entre as variáveis PR e TS, inversamente proporcional à resposta RLQ. A variável PQ mais uma vez não possui efeito significativo para essa resposta, assim como a interação de PQ com as variáveis PR e TS também não possuem influencia significativa.

Figura 4.17 - Diagrama de Pareto para Tensão de Ruptura à Flexão



Fonte: Do autor

Após analisar os diagramas de Pareto para as respostas estudadas nesse experimento, é possível concluir que a variável as variáveis PR e TS são as que mais exercem influencia nas propriedades em estudo, e que PQ não exerce influencia significativa para praticamente nenhuma das propriedades, exercendo apenas uma pequena influencia na interação com a variável TS na propriedade de RLQ.

4.3.1.3 Validação dos modelos

Uma vez executado o planejamento experimental e obtidos os resultados, se faz necessário verificar quais variáveis apresentam efeitos significativos sobre as respostas verificando a validade do modelo encontrado. Para isso é realizada a análise de variância (ANOVA) por meio de uma distribuição normal, conhecida como distribuição F, estudada por Fisher. Com o auxílio do software Statistica 7.0 (ou outros softwares) é possível construir a tabela ANOVA.

A validade dos modelos apresentados foi verificada pela Análise de Variância (ANOVA) apresentada nas Tabelas 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 para as propriedades de PA, AA, MEA, RLQ e TRF, respectivamente. Para ambas as propriedades

adotou-se o nível de significância $p=5\%$, ou seja, as equações devem possuir pelo menos 95% de confiabilidade.

O coeficiente de determinação, também chamado de R^2 , varia entre 0 e 1, indicando, em porcentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior a proximidade de R^2 da unidade, melhor a correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados, tornando o modelo mais explicativo e melhor ajustado à amostra.

O valor do teste $F_{\text{calculado}}$ foi comparado ao valor do teste F_{tabelado} para a distribuição de F a 95% de nível de confiança. Como se pode observar nas Tabelas 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12, todos os modelos apresentaram regressão significativa em nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) com R^2 variando entre 0,96884 e 0,9991, evidenciando que os modelos explicaram acima de 96,88% da variação dos dados experimentais.

O teste F da falta de ajuste em relação ao erro puro indicou que os dois modelos são preditivos ($F_{\text{calculado}} / F_{\text{tabelado}} < 1$), indicando que os modelos são úteis para realizar previsões dentro da faixa estudada.

Segundo BARROS NETO *et al.* (2002), nem sempre uma regressão dada como significativa pelo teste F é útil para realizar previsões, pois pode acontecer que a faixa de variação coberta pelos fatores estudados seja muito pequena. Uma regra prática que pode ser empregada é a de considerar a regressão como útil para fins preditivos caso o valor $F_{\text{calculado}}$ seja, pelo menos, quatro a cinco vezes maior que o F_{tabelado} , ou seja, quanto maior o valor de $F_{\text{calculado}} / F_{\text{tabelado}}$, melhor. E o F da falta de ajuste em relação ao erro puro deve apresentar o menor valor possível e sempre menor que o F da falta de ajuste tabelado, pois um valor alto e maior que o F_{tabelado} para a falta de ajuste indica que os dados não estão bem ajustados ao modelo obtido.

Diante do exposto observa-se que todos os modelos propostos apresentaram significância estatística, sendo o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ para a regressão. Em relação à predição, todos os modelos mostraram-se preditivos, sendo o F da falta de ajuste em relação ao erro puro < 1 .

Tabela 4.8 - Tabela ANOVA para Porosidade Aparente

ANOVA Porosidade Aparente – R²=0,96884						
F. de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Fcal/Ftab	Significância
Regressão	1464,76	6	244,12626	20,45656	3,32087039	Significativo
Resíduos	47,74	4	11,933885			
Falta de Ajuste	41,810	2	20,905137	7,056269	0,371382568	Preditivo
Erro Puro	5,925	2	2,9626333			
Total	1512,493	10				

Fonte: Do autor

Tabela 4.9 - Tabela ANOVA para Absorção de Água

ANOVA Absorção de Água – R²=0,9698						
F. de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Fcal/Ftab	Significância
Regressão	387,90	6	64,6507	28,7875	4,673295036	Significativo
Resíduos	8,98	4	2,2457909			
Falta de Ajuste	6,3941	2	3,1970485	2,469653	0,129981751	Preditivo
Erro Puro	2,5891	2	1,2945333			
Total	396,8874	10				

Fonte: Do autor

Tabela 4.10 - Tabela ANOVA para Massa Específica Aparente

ANOVA Massa Específica Aparente – R²=0,9743						
F. de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Fcal/Ftab	Significância
Regressão	0,66	6	0,1092458	25,27575	4,103206946	Significativo
Resíduos	0,02	4	0,0043222			
Falta de Ajuste	0,014422	2	0,007211	5,03092	0,264785245	Preditivo
Erro Puro	0,002867	2	0,0014333			
Total	0,672764	10				

Fonte: Do autor

Para as propriedades de RLQ e TRF, não se fez necessário comparar o valor do F da falta de ajuste em relação ao erro puro, pois de acordo com BARROS NETO

et al. (2002), quando a relação de $F_{\text{calculado}}/ F_{\text{tabelado}}$ da regressão apresenta valor maior que 5 o modelo já é considerado significativo e preditivo.

Tabela 4.11 - Tabela ANOVA para Retração Linear de Queima

ANOVA Retração Linear de Queima – R²=0,9991						
F. de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Fcal/Ftab	Significância
Regressão	199,98	7	28,568648	474,7813	53,40622492	Significativo e preditivo
Resíduos	0,18	3	0,0601722			
Total	200,1611	10				

Fonte: Do autor

Tabela 4.12 - Tabela ANOVA para Tensão de Ruptura à Flexão

ANOVA Tensão de Ruptura à Flexão – R²=0,99795						
F. de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Fcal/Ftab	Significância
Regressão	3211,20	7	458,74218	208,8479	23,49244891	Significativo e preditivo
Resíduos	6,59	3	2,1965375			
Total	3217,785	10				

Fonte: Do autor

SQ = Soma Quadrática

GL = Graus de Liberdade

MQ = Média Quadrática = SQ/GL

Fcal = F calculado = $MQ_{\text{Regressão}} / MQ_{\text{Resíduos}}$ e $MQ_{F. \text{ Ajuste}} / MQ_{\text{Erro Puro}}$

Ftab = F tabelado (Tabela F de Snedecor a 5% (p=0,05))

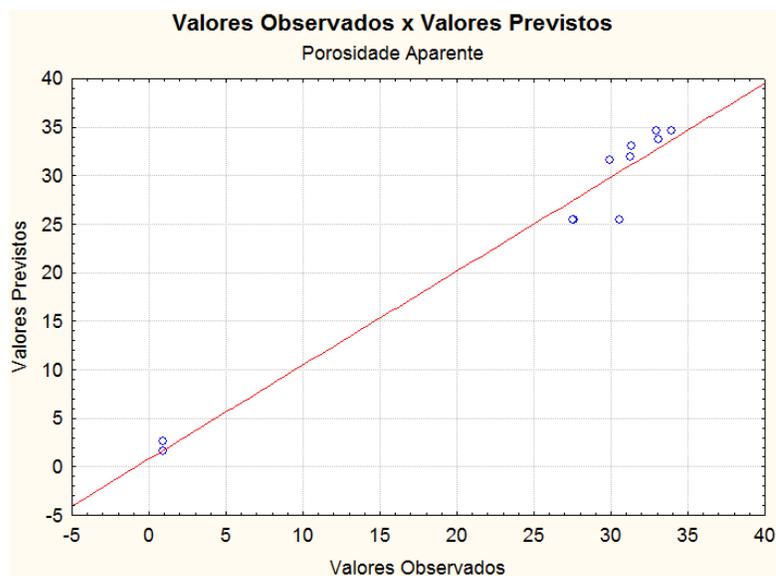
F. de Variação = Fonte de Variação

4.3.1.4 Valores observados x valores previstos

As Figuras 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 representam os gráficos dos valores previstos x valores observados das propriedades PA, AA, MEA, RLQ e TRF.

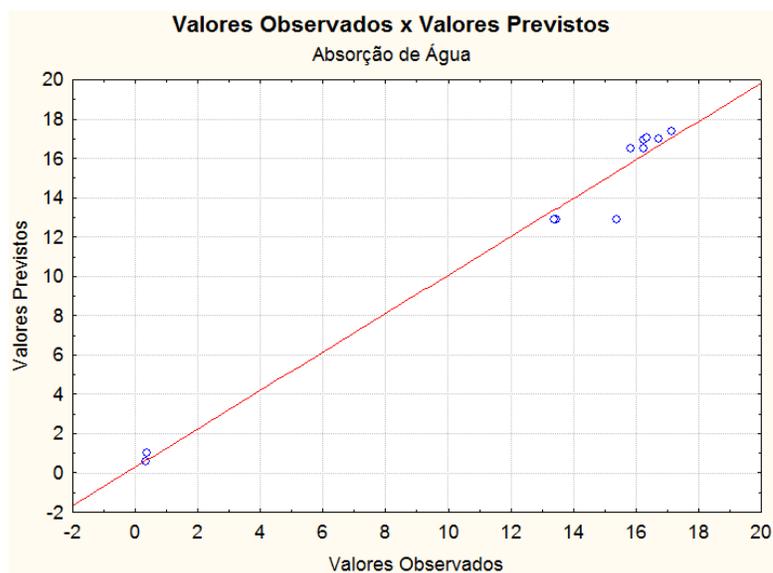
Eles mostram, embora a correspondência entre os valores experimentais obtidos e os previstos pelas equações 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 não sejam idênticos, a maior diferença apresentada entre eles é pequena, observa-se que os pontos experimentais estão bem próximos à linha que representa os pontos previstos pela equação, logo os modelos propostos representam bem os valores experimentais.

Figura 4.18 - Valores Observados x Valores Previstos para Porosidade Aparente



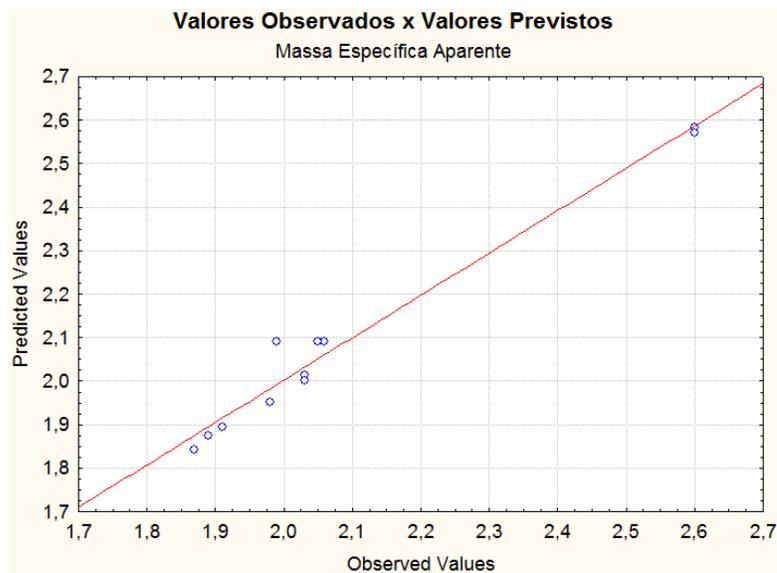
Fonte: Do autor

Figura 4.19 - Valores Observados x Valores Previstos para Absorção de Água



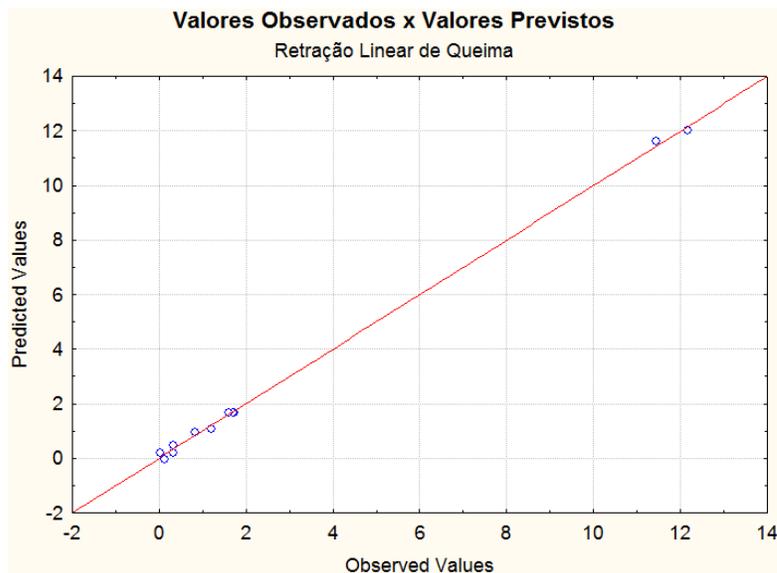
Fonte: Do autor

Figura 4.20 - Valores Observados x Valores Previstos para Massa Específica Aparente



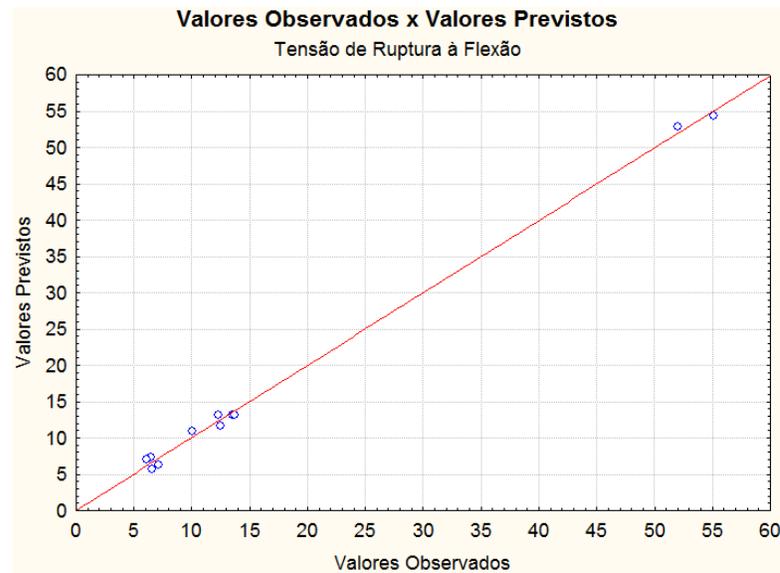
Fonte: Do autor

Figura 4.21 - Valores Observados x Valores Previstos para Retração Linear de Queima



Fonte: Do autor

Figura 4.22 - Valores Observados x Valores Previstos para Tensão de Ruptura à Flexão



Fonte: Do autor

Para melhor comprovar que as equações representam bem os valores experimentais foi elaborada a Tabela 4.13 que compara os valores obtidos experimentalmente com os valores calculados pelas equações de regressão, observa-se que os valores previstos x valores observados experimentalmente são muito próximos, sendo a diferença entre eles dentro de uma faixa de erro aceitável para experimentos.

Apenas duas propriedades tiveram uma diferença um pouco maior, entre o valor experimental e o calculado, que são as de PA e AA para as formulações C e D, apesar de ser pequena essa diferença, isso se dá devido aos resultados experimentais para essas duas propriedades estarem bem mais distante das médias das outras formulações, sendo estatisticamente um pouco mais difícil prever intervalos muito diferentes.

Tabela 4.13 - Valores experimentais x valores calculados

Valores Experimentais x Valores Calculados										
For- mula- ção	PA (%)		AA (%)		MEA (g/cm ³)		RLQ (%)		TRF (Mpa)	
	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.
A	31,29	31,95	16,74	16,98	1,87	1,84	0,82	0,97	10,08	10,91
B	29,95	31,62	15,82	16,49	1,89	1,87	1,20	1,05	12,49	11,66
C	0,95	2,62	0,37	1,04	2,60	2,58	12,18	12,03	55,10	54,27
D	0,95	1,61	0,36	0,60	2,60	2,57	11,46	11,61	51,99	52,82
E	32,97	34,64	16,25	16,92	2,03	2,01	0,33	0,18	6,58	5,75
F	33,09	33,75	16,26	16,50	2,03	2,00	0,33	0,48	6,45	7,28
G	33,96	34,62	17,16	17,40	1,98	1,95	0,04	0,19	6,13	6,96
H	31,36	33,03	16,36	17,03	1,91	1,89	0,12	-0,03	7,11	6,28
I	27,64	25,48	13,45	12,87	2,06	2,09	1,73	1,68	13,55	13,20
J	27,54	25,48	13,39	12,87	2,05	2,09	1,70	1,68	13,70	13,20
K	30,57	25,48	15,39	12,87	1,99	2,09	1,62	1,68	12,35	13,20

Fonte: Do autor

4.3.1.5 Otimização das propriedades com as superfícies de resposta

Uma vez validadas as equações que representam o experimento em estudo, com o auxílio do programa Statistica 7.0 foi possível obter as superfícies de respostas e suas projeções, através das curvas de nível, das variáveis respostas PA, AA, MEA, RLQ e TRF, apresentadas diante.

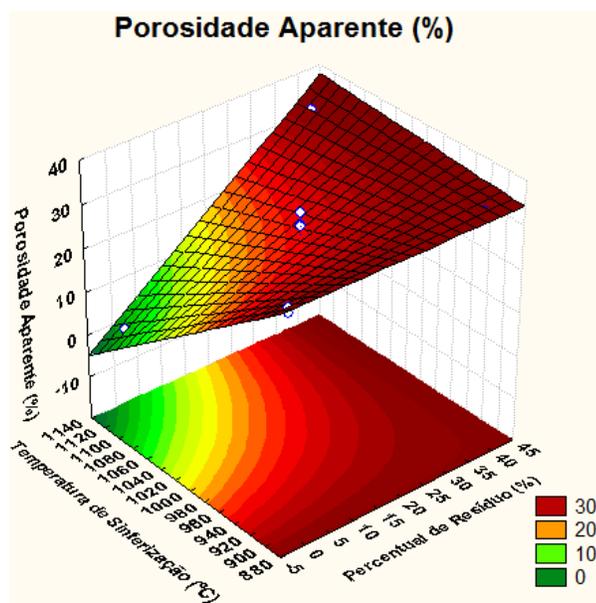
As superfícies serão analisadas em busca do resultado ótimo para cada uma das propriedades, equilibrando-se os valores das variáveis, de forma a tentar incorporar o maior percentual de resíduo possível na massa cerâmica, assim como uma maior economia de energia, diminuindo a temperatura de sinterização e o patamar de queima, sem prejudicar os valores desejáveis para as propriedades, estabelecidas pela norma e recomendadas pela literatura, conforme já exposto anteriormente.

4.3.1.5.1 Otimização da porosidade aparente

Observando-se as Figuras 4.23 e 4.24, pode-se concluir que quanto maior o valor de TS e menor o valor de PR, menor será a porosidade. Isso pode se dar devido ao tamanho dos grãos do resíduo ser um pouco maior que a da massa cerâmica, apresentando um maior número de vazios entre as partículas.

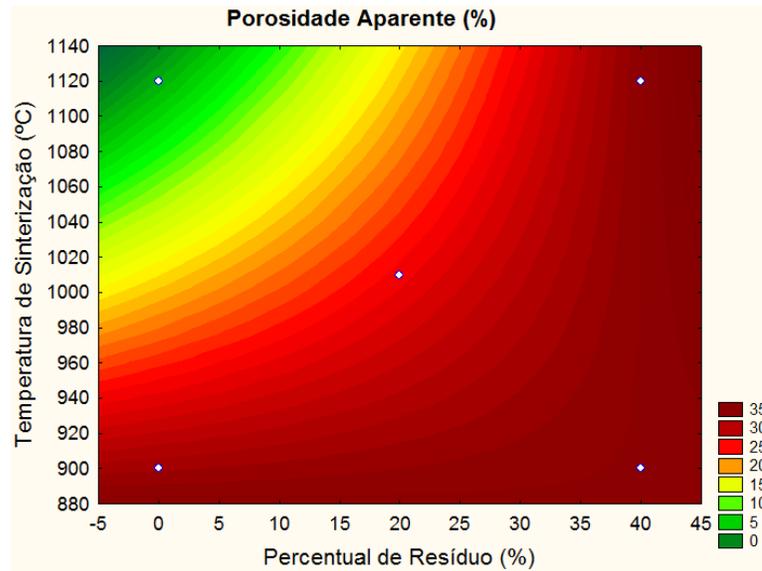
Equilibrando essas duas variáveis é possível obter uma maior incorporação do resíduo e produzir um material com baixa absorção de água. Para a produção de telha, onde se recomenda $PA \leq 20\%$ pode ser utilizado um valor de PR até 20% com pelo menos 980 °C de TS, faixa de coloração laranja. Para a produção de tijolo furado, onde se recomenda $PA \leq 25\%$ pode ser utilizado um valor de PR até 30% com pelo menos 940 °C de TS, faixa de coloração vermelho claro. Já para a produção de tijolo maciço, onde se recomenda $PA \leq 35\%$ pode ser utilizado um valor máximo de PR que é de 40% com o menor valor de TS, que é de 900 °C, faixa de coloração vermelho escuro.

Figura 4.23 - Superfície de resposta para PA (%) em função de PR e TS



Fonte: Do autor

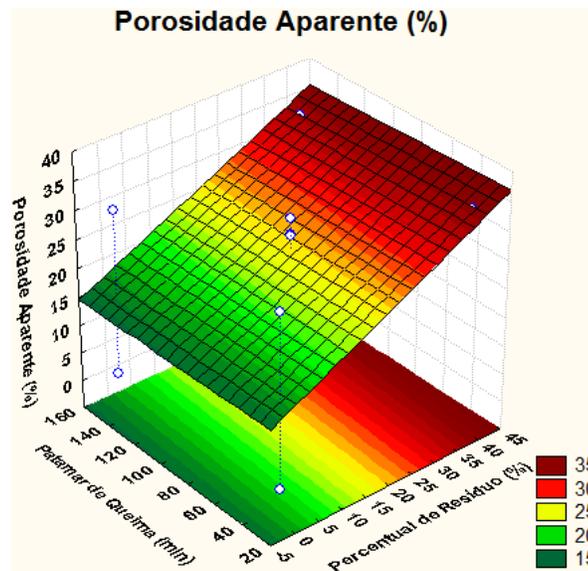
Figura 4.24 - Curvas de nível para PA (%) em função de PR e TS



Fonte: Do autor

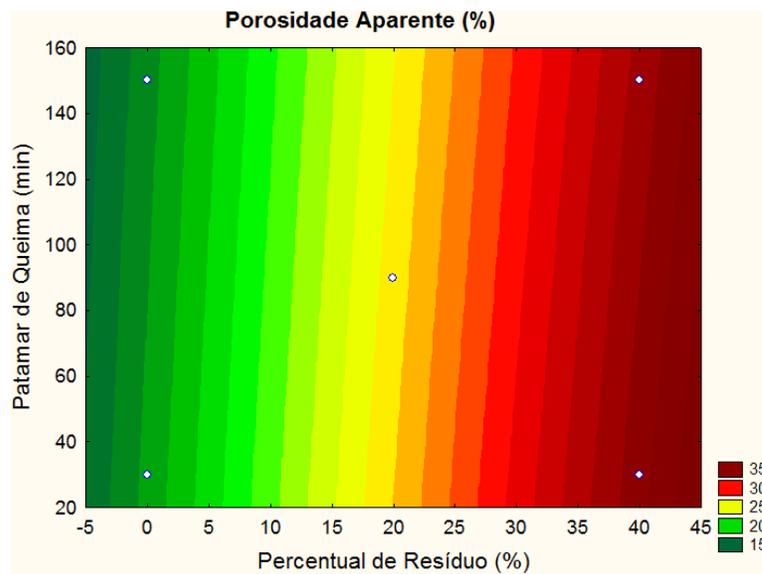
Observando-se as figuras 4.25 e 4.26, pode-se concluir que quanto maior o valor de PR maior será a porosidade e conforme já foi visto anteriormente nas equações de regressão, o valor de PQ não influencia nessa resposta.

Figura 4.25 - Superfície de resposta para PA (%) em função de PR e PQ



Fonte: Do autor

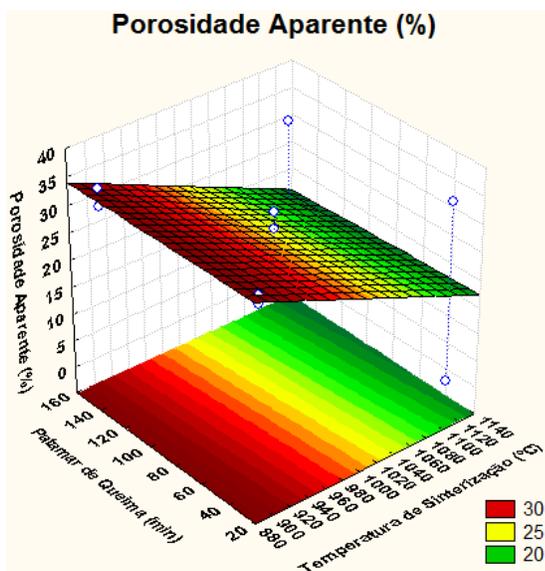
Figura 4.26 - Curvas de nível para PA (%) em função de PR e PQ



Fonte: Do autor

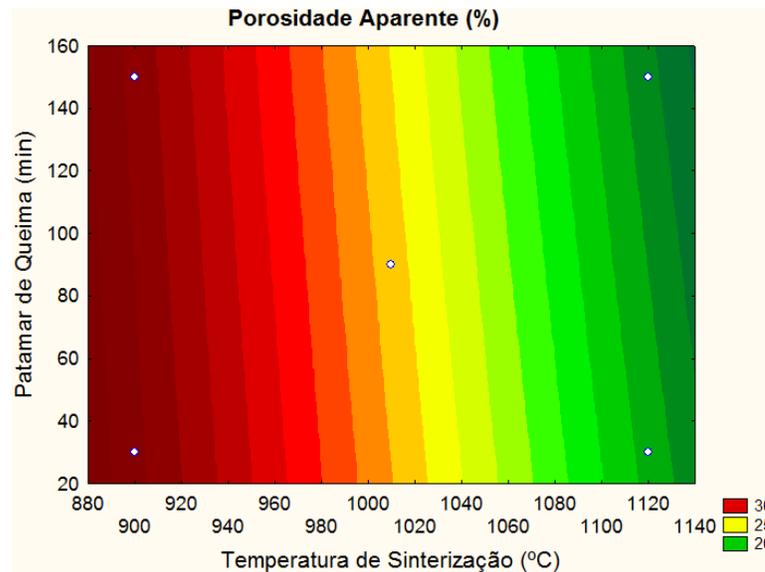
Observando-se ainda as figuras 4.27 e 4.28, pode-se concluir que quanto maior o valor de TS menor será a porosidade e conforme já foi visto anteriormente nas equações de regressão, o valor de PQ não influencia nessa resposta.

Figura 4.27 - Superfície de resposta para PA (%) em função de TS e PQ



Fonte: Do autor

Figura 4.28 - Curvas de nível para PA (%) em função de TS e PQ



Fonte: Do autor

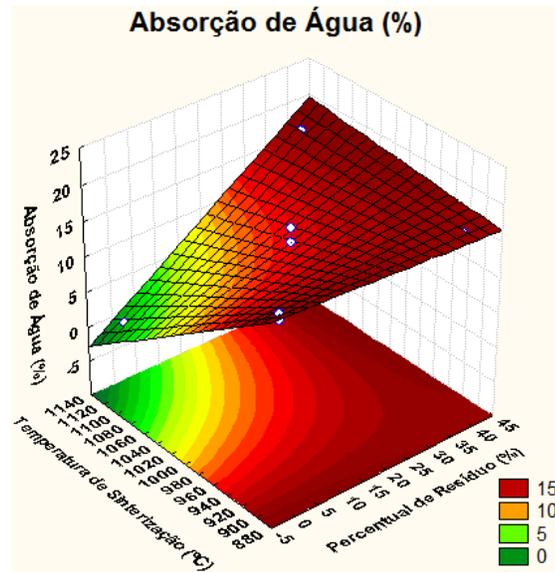
Portanto, avaliando-se as superfícies de respostas e curvas de nível para a propriedade PA, pode-se concluir que para se obter um material que atenda ao recomendado para produção de peças cerâmicas é possível analisar apenas a superfície de resposta da Figura 4.23 e curva de nível da Figura 4.24 sem a necessidade de analisar as demais superfícies que estão em função de PQ, já que esse fator não apresenta alterações significativas nessa propriedade.

4.3.1.5.2 Otimização da absorção de água

Observando-se as figuras 4.29 e 4.30, pode-se concluir que quanto maior o valor de TS e menor o valor de PR menor será a absorção de água. A região de interesse tecnológico para a produção de bloco maciço e tijolo furado compreende a faixa a partir da cor amarela, na faixa de 8% de AA, podendo se estender até a faixa de cor vermelho escuro, já que o limite posto pela NBR 15270-1 (ABNT, 2005) é de 8% à 22% de AA. A região de interesse tecnológico para produção de telhas está compreendida desde a faixa verde até a faixa vermelho escuro, já que limite posto pela NBR 15310 (ABNT, 2005) é de 20% de AA. Para esta propriedade obteve-se o

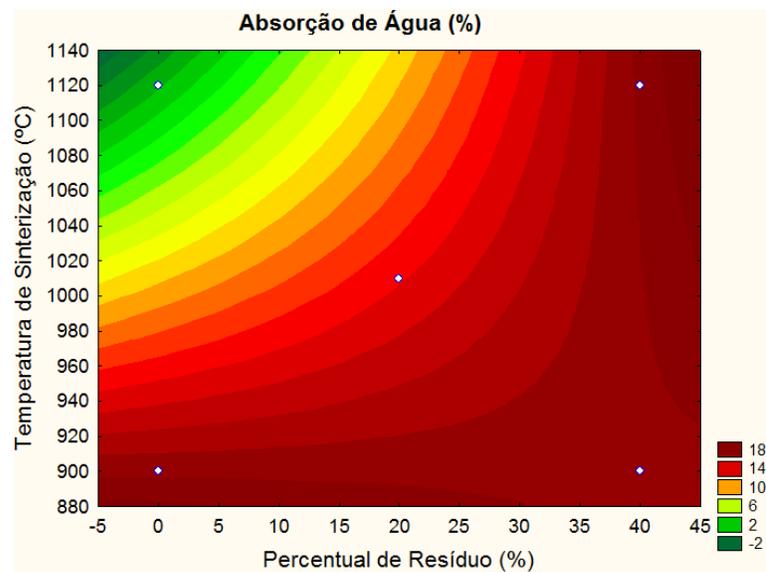
melhor aproveitamento de resíduo, podendo incorporar até 40%, bem como maior economia de energia, sendo possível utilizar o menor valor de TS, 900 °C.

Figura 4.29 - Superfície de resposta AA (%) em função de PR e TS



Fonte: Do autor

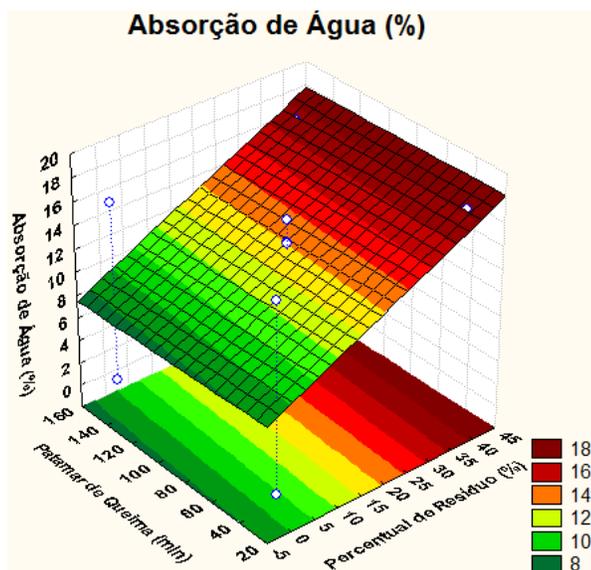
Figura 4.30 - Curvas de nível para AA (%) em função de PR e TS



Fonte: Do autor

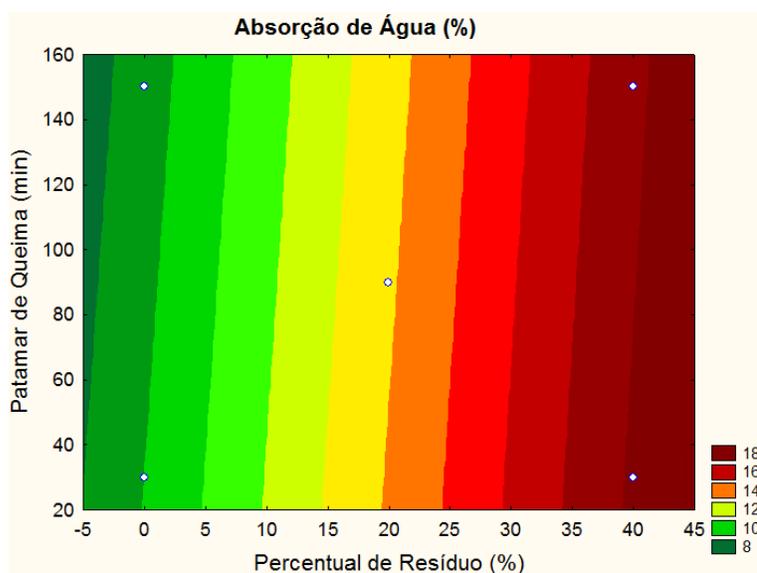
Observando-se as figuras 4.31 e 4.32, pode-se concluir que quanto maior o valor de PR maior será a absorção de água e conforme já foi visto anteriormente nas equações de regressão, o valor de PQ não influencia nessa resposta.

Figura 4.31 - Superfície de resposta AA (%) em função de PR e PQ



Fonte: Do autor

Figura 4.32 - Curvas de nível para AA (%) em função de PR e PQ

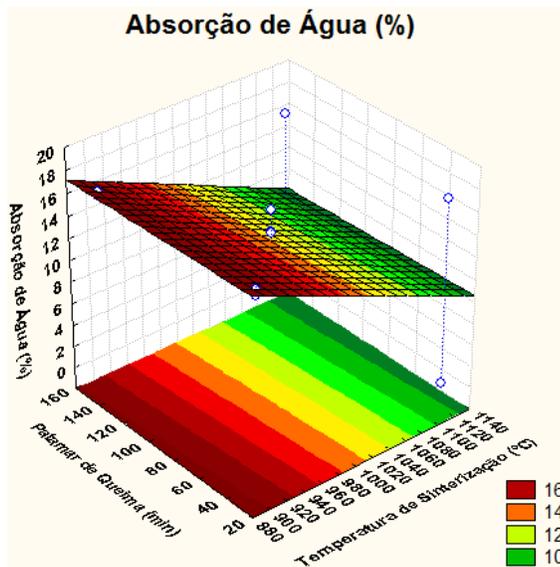


Fonte: Do autor

Observando-se ainda as figuras 4.33 e 4.34, pode-se concluir que quanto maior o valor de TS menor será a absorção de água e conforme já foi visto

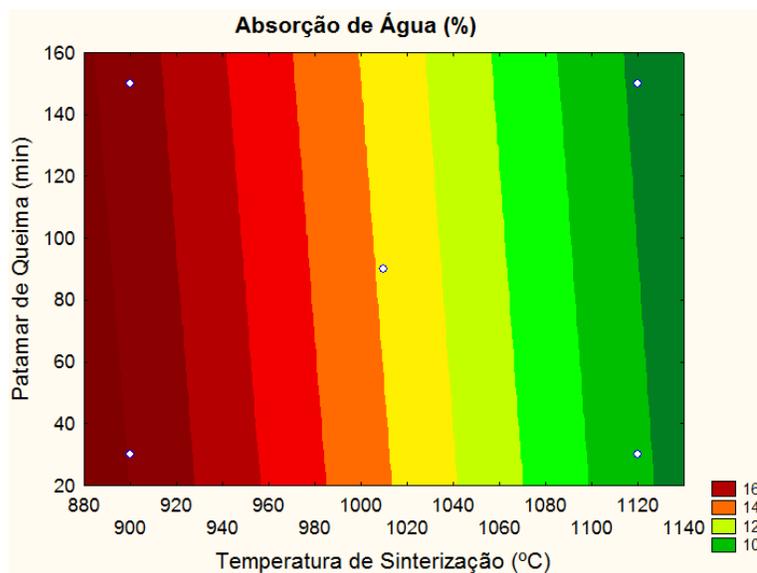
anteriormente nas equações de regressão, o valor de PQ não influencia nessa resposta.

Figura 4.33 - Curvas de nível para AA (%) em função de PR e PQ



Fonte: Do autor

Figura 4.34 - Curvas de nível para AA (%) em função de TS e PQ



Fonte: Do autor

Portanto, avaliando-se as superfícies de respostas e curvas de nível para a propriedade AA, pode-se concluir que para se obter um material que atenda ao

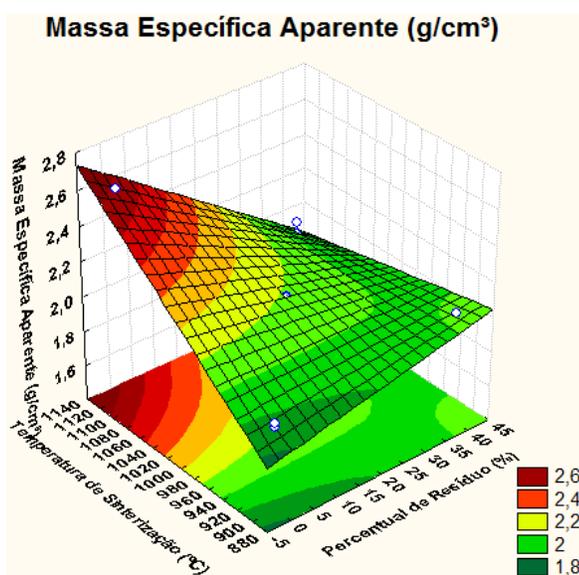
requerido para produção de peças cerâmicas é possível analisar apenas a superfície de resposta da Figura 4.29 e curva de nível da Figura 4.30, sem a necessidade de analisar as demais superfícies que estão em função de PQ, já que esse fator não apresenta alterações significantes nessa propriedade.

4.3.1.5.3 Otimização da massa específica aparente

Observando-se as Figuras 4.35 e 4.36, pode-se concluir que quanto menor o valor de TS e quanto maior o valor de PR menor será a massa específica aparente, não existe requisito para a propriedade de massa específica aparente, porém sabe-se que quanto mais leve o material, menos carregada será a estrutura.

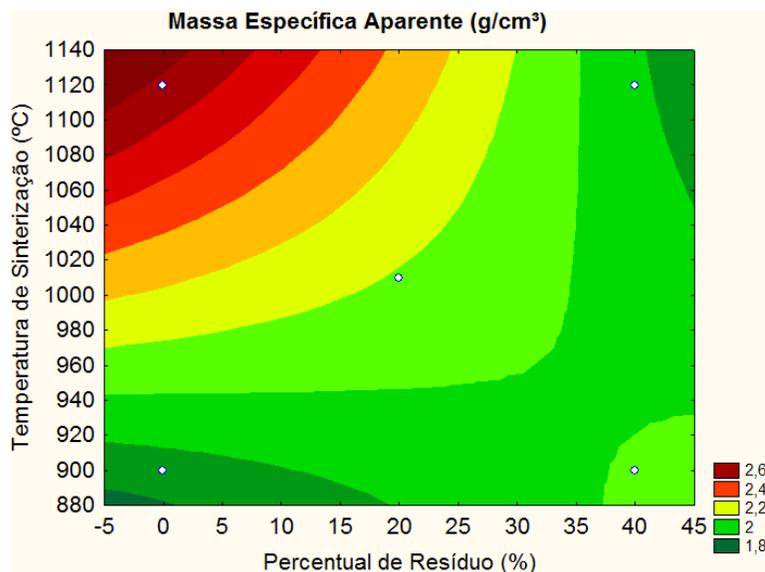
De forma a se incorporar o maior percentual de resíduo e se obter uma maior economia de energia pode ser utilizados o valor máximo de PR=40% e o valor mínimo de TS, faixa verde da curva de nível, obtendo-se assim valores de MEA variando entre 1,8 e 2,0 g/cm³.

Figura 4.35 - Superfície de resposta MEA (g/cm³) em função de PR e TS



Fonte: Do autor

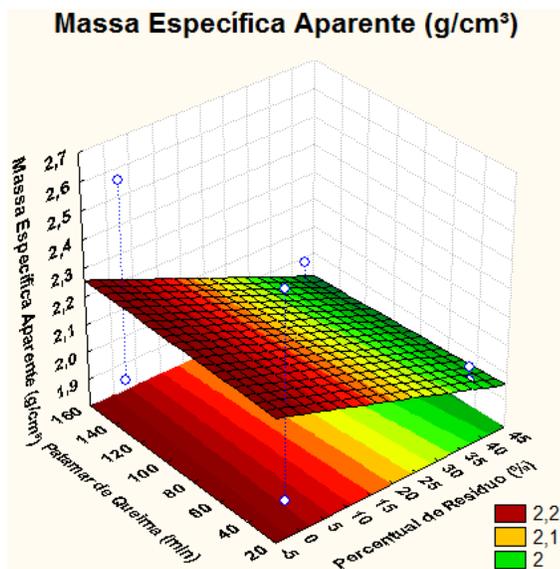
Figura 4.36 - Curvas de nível para MEA (g/cm^3) em função de PR e TS



Fonte: Do autor

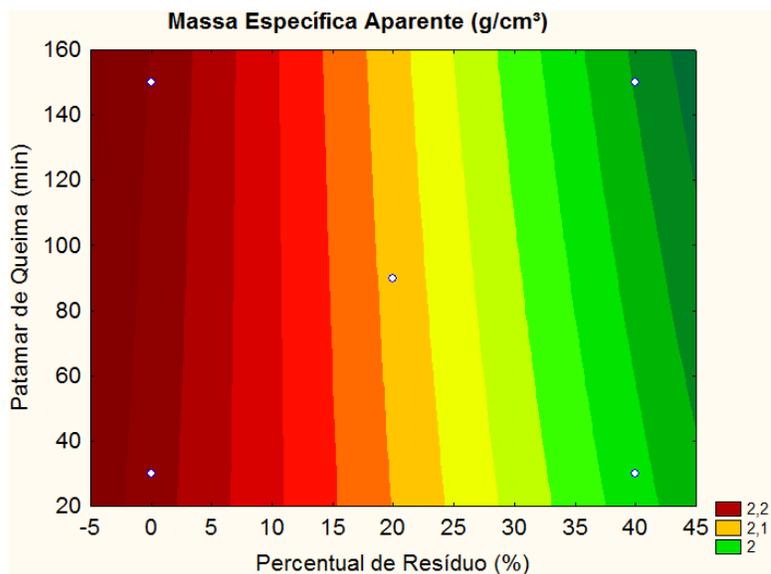
Observando-se as Figuras 4.37 e 4.38, pode-se concluir que quanto maior o valor de PR menor será a massa específica aparente e conforme já foi visto anteriormente nas equações de regressão, o valor de PQ não influencia nessa resposta.

Figura 4.37 - Superfície de resposta MEA (g/cm^3) em função de PR e PQ



Fonte: Do autor

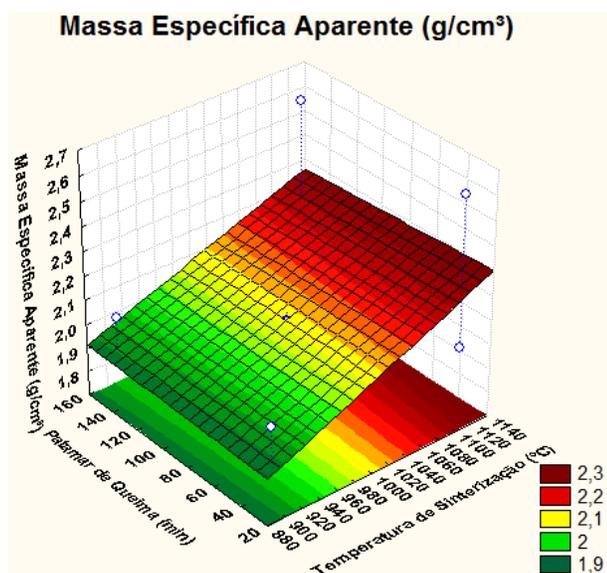
Figura 4.38 - Curvas de nível para MEA (g/cm^3) em função de PR e PQ



Fonte: Dor autor

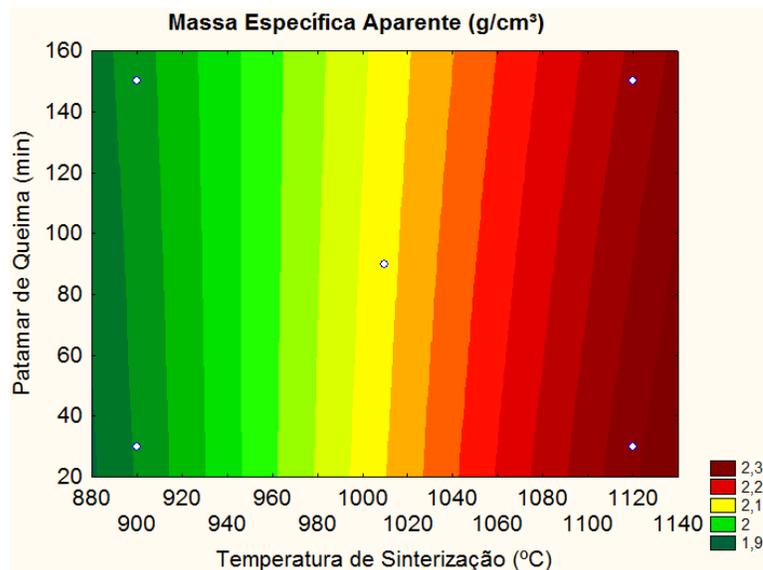
Observando-se ainda as Figuras 4.39 e 4.40, pode-se concluir que quanto menor o valor de TS menor será a absorção de água e conforme já foi visto anteriormente nas equações de regressão, o valor de PQ não influencia nessa resposta.

Figura 4.39 - Superfície de resposta MEA (g/cm^3) em função de TS e PQ



Fonte: Do autor

Figura 4.40 - Curvas de nível para MEA (g/cm^3) em função de TS e PQ



Fonte: Do autor

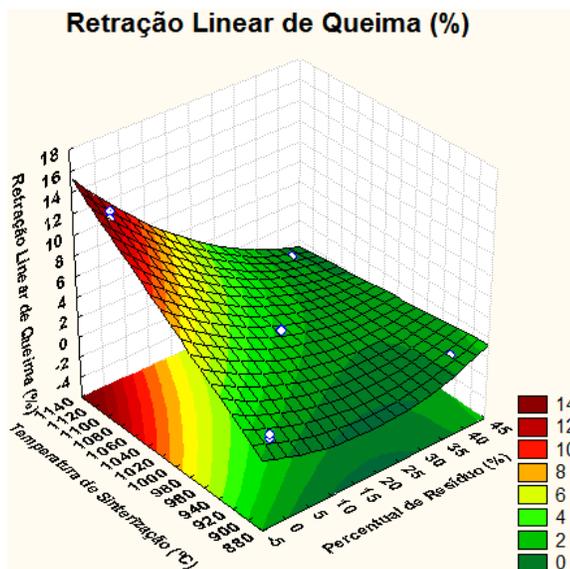
Portanto, avaliando-se as superfícies de respostas e curvas de nível para a propriedade MEA, pode-se concluir que para se obter um material mais leve para produção de peças cerâmicas é possível analisar apenas a superfície de resposta da Figura 4.35 e curva de nível da Figura 4.36, sem a necessidade de analisar as demais superfícies que estão em função de PQ, já que esse fator não apresenta alterações significantes nessa propriedade.

4.3.1.5.4 Otimização da retração linear de queima

Analisando-se as Figuras 4.41 e 4.42, observa-se que, de um modo geral, quanto menor o valor de TS e quanto maior o valor de PR menor será o valor de RLQ, diante disso pode-se concluir que a adição do resíduo se mostrou favorável a esta propriedade, sendo possível obter a incorporação máxima, 40%. Além disso, o valor de TS utilizado também pode ser mínimo, 900 $^{\circ}\text{C}$, favorecendo uma economia de energia. Santos (1989) recomenda, para a produção de telha, $\text{RLQ} \leq 5\%$, assim, a região de interesse tecnológico compreende a faixa onde se inicia a cor verde claro na curva de nível até a cor verde escuro. Já para produção de tijolo furado, o

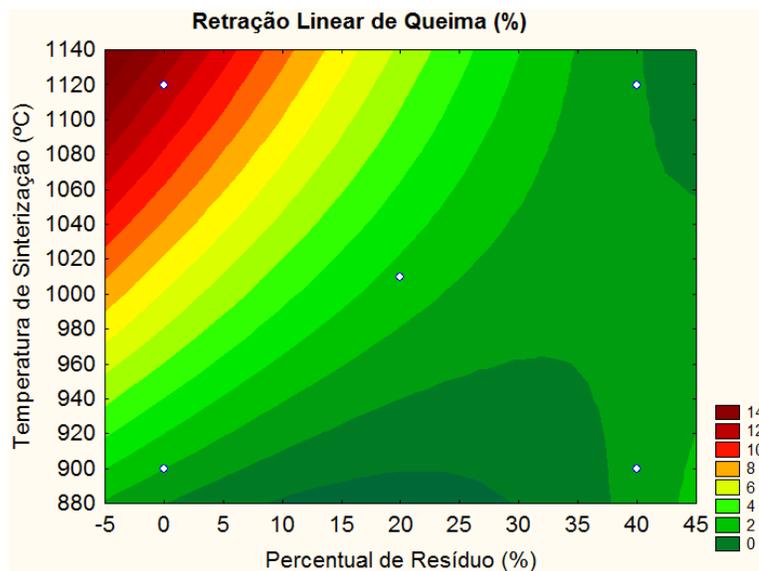
mesmo autor recomenda $RLQ \leq 6\%$, que compreende a faixa da curva de nível que vai da cor amarela até a de cor verde escuro.

Figura 4.41 - Superfície de resposta RLQ (%) em função de PR e TS



Fonte: Do autor

Figura 4.42 - Curvas de nível para RLQ (%) em função de PR e TS

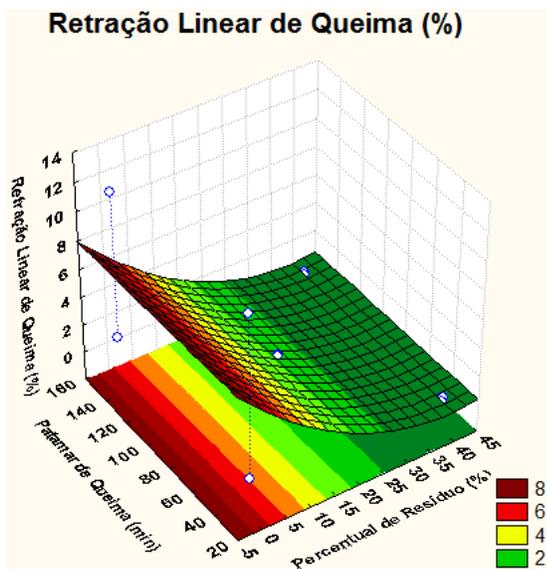


Fonte: Do autor

Observando-se as figuras 4.43 e 4.44, pode-se concluir que quanto maior o valor de PR menor será a massa retração linear de queima e conforme já foi visto

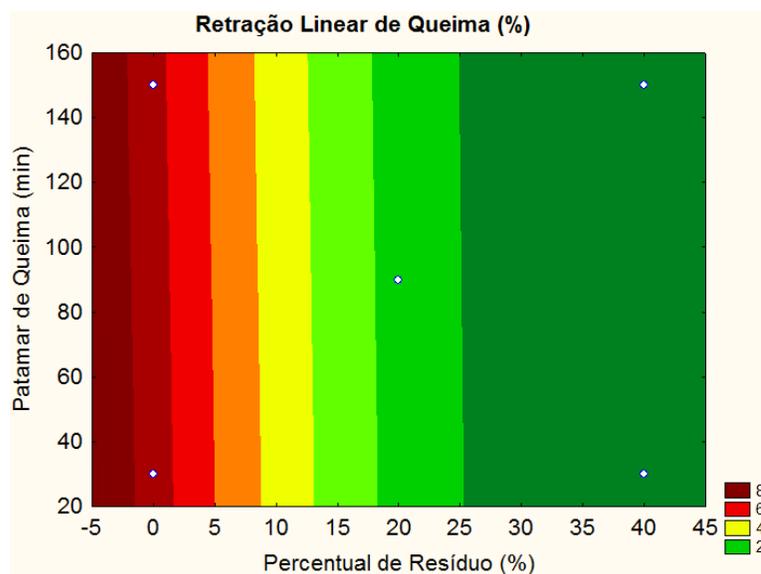
anteriormente nas equações de regressão, o valor de PQ não influencia nessa resposta.

Figura 4.43 - Superfície de resposta RLQ (%) em função de PR e PQ



Fonte: Do autor

Figura 4.44 - Curvas de nível para RLQ (%) em função de PR e PQ

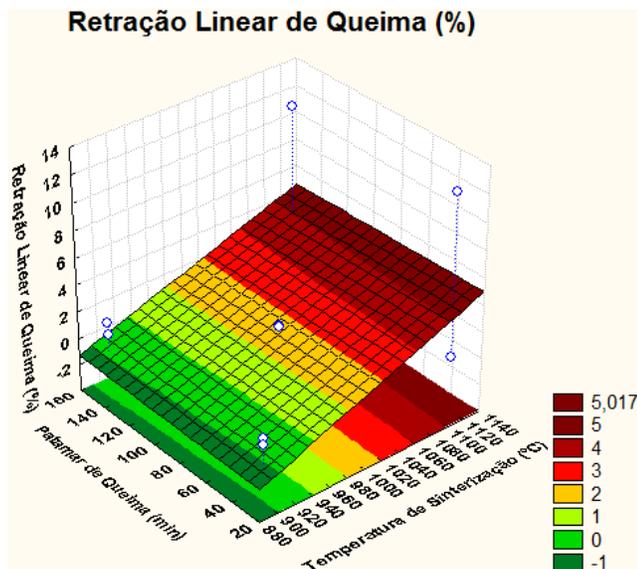


Fonte: Do autor

Observando-se ainda as figuras 4.45 e 4.46, pode-se concluir que quanto menor o valor de TS menor será retração linear de queima, e conforme já foi visto

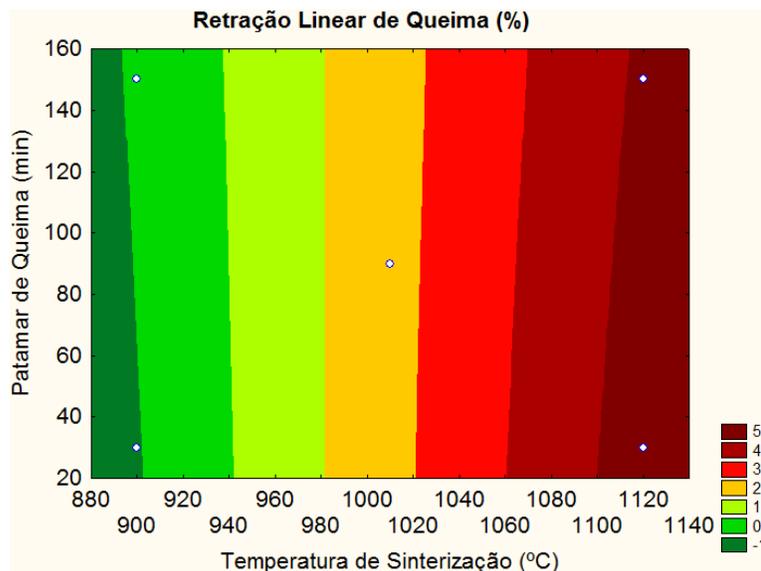
anteriormente nas equações de regressão, o valor de PQ não influencia nessa resposta.

Figura 4.45 - Superfície de resposta RLQ (%) em função de TS e PQ



Fonte: Do autor

Figura 4.46 - Curvas de nível para RLQ (%) em função de TS e PQ



Fonte: Do autor

Portanto, avaliando-se as superfícies de respostas e curvas de nível para a propriedade RLQ, pode-se concluir que para se obter um material com os valores recomendados nesta propriedade, para a produção de peças cerâmicas, é possível

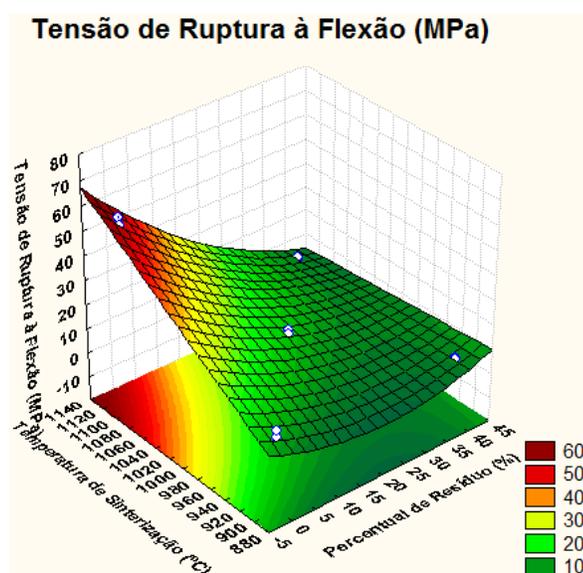
analisar apenas a superfície de resposta da Figura 4.41 e curva de nível da Figura 4.42, sem a necessidade de analisar as demais superfícies que estão em função de PQ, já que esse fator não apresenta alterações significantes nessa propriedade.

4.3.1.5.5 Otimização da tensão de ruptura à flexão

Observando-se as Figuras 4.47 e 4.48, pode-se concluir que, de um modo geral, quanto maior o valor de TS e quanto menor o valor de PR maior será a tensão de ruptura à flexão.

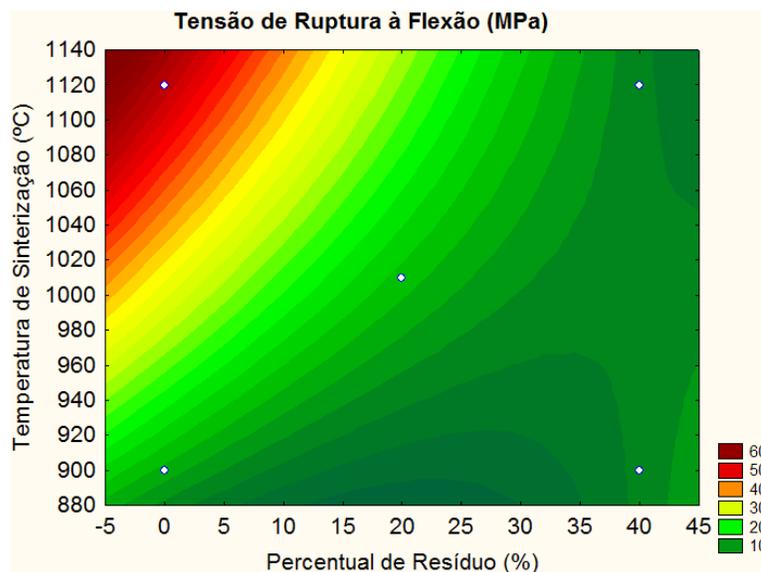
A região de interesse tecnológico tanto para a fabricação de telhas quanto para a fabricação de tijolos maciço e furado compreende toda a faixa da curva de nível, com exceção da faixa de cor é verde escura para a produção de telhas, já que pode apresentar valores inferiores ao que Santos (1989), recomenda: TRF $\geq 6,50$ MPa para a produção de telha, TRF $\geq 5,50$ MPa para a produção de tijolo furado e TRF $\geq 2,00$ MPa para a produção de tijolo maciço.

Figura 4.47 - Superfície de resposta TRF (MPa) em função de PR e TS



Fonte: Do autor

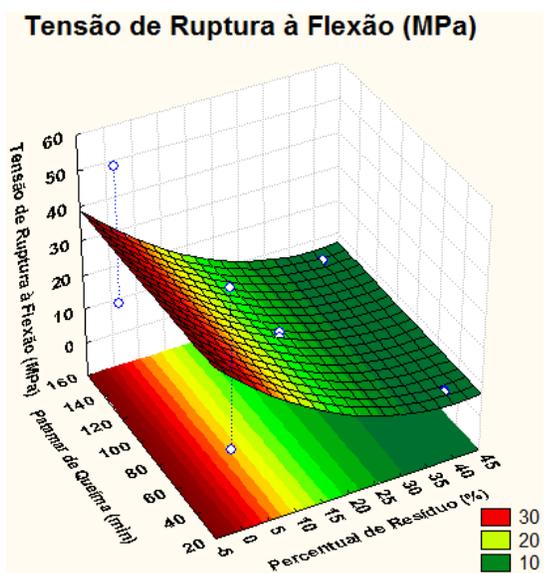
Figura 4.48 - Curvas de nível para TRF (MPa) em função de PR e TS



Fonte: Do autor

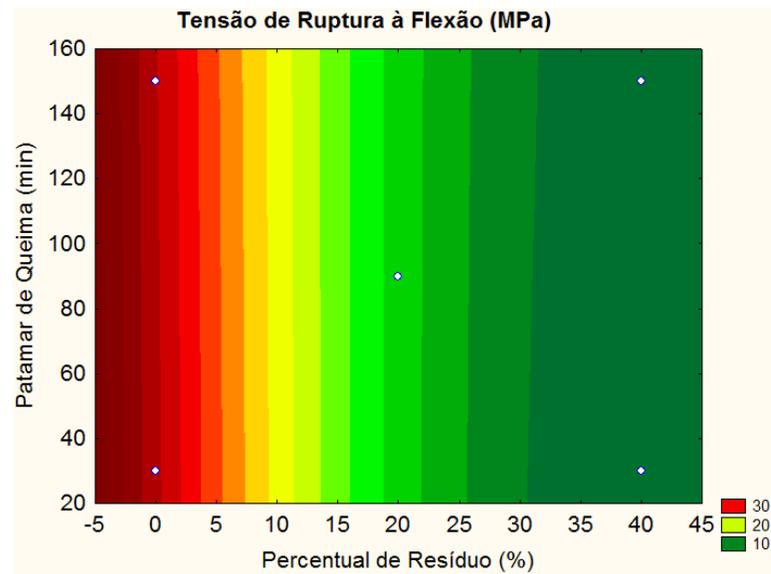
Observando-se as figuras 4.49 e 4.50, pode-se concluir que quanto maior o valor de PR menor será a massa tensão de ruptura à flexão e conforme já foi visto anteriormente nas equações de regressão, o valor de PQ não influencia nessa resposta.

Figura 4.49 - Superfície de resposta TRF (MPa) em função de PR e PQ



Fonte: Do autor

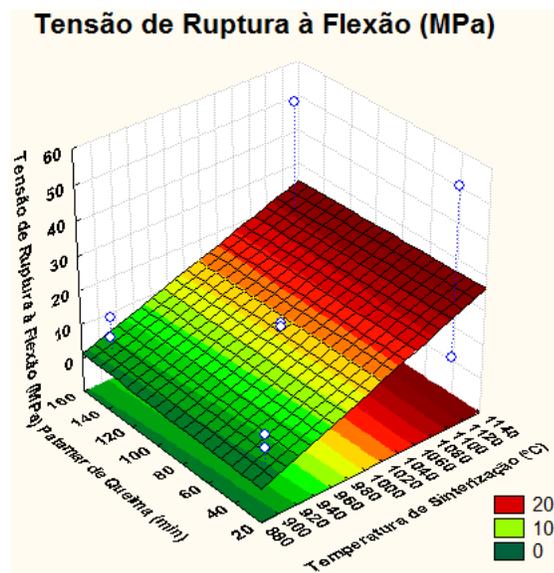
Figura 4.50 - Curvas de nível para TRF (MPa) em função de PR e PQ



Fonte: Do autor

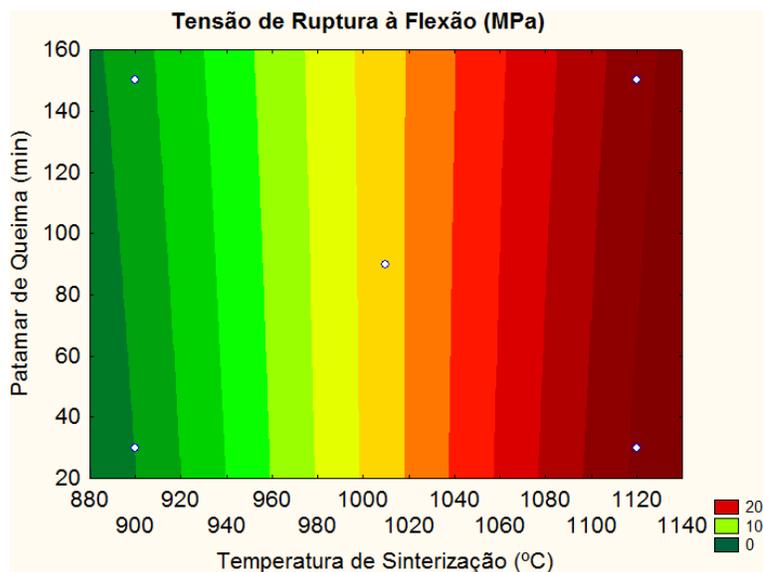
Observando-se ainda as figuras 4.51 e 4.52, pode-se concluir que quanto maior o valor de TS maior será a TRF, e conforme já foi visto anteriormente nas equações de regressão, o valor de PQ não influencia nessa resposta.

Figura 4.51 - Superfície de resposta TRF (MPa) em função de TS e PQ



Fonte: Do autor

Figura 4.52 - Curvas de Nível para TRF (MPa) em função de TS e PQ



Fonte: Do autor

Portanto, avaliando-se as superfícies de respostas e curvas de nível para a propriedade TRF, pode-se concluir que para se obter um material que atenda ao requerido para produção de peças cerâmicas é possível analisar apenas a superfície de resposta da Figura 4.47 e curva de nível da Figura 4.48, sem a necessidade de analisar as demais superfícies que estão em função de PQ, já que esse fator não apresenta alterações significantes nessa propriedade.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por MEV permite avaliar as superfícies de fratura das peças cerâmicas. O ensaio foi feito comparando a morfologia das amostras em função do aumento do resíduo na massa e do aumento da temperatura de sinterização. Em seguida foi feito o EDS, para identificar os elementos químicos que compõe as amostras, confirmando as fases mineralógicas encontradas no DRX das amostras sinterizadas.

As observações foram feitas para as formulações A, C, E, G e J, essas amostras foram selecionadas por terem condições distintas de concentração de

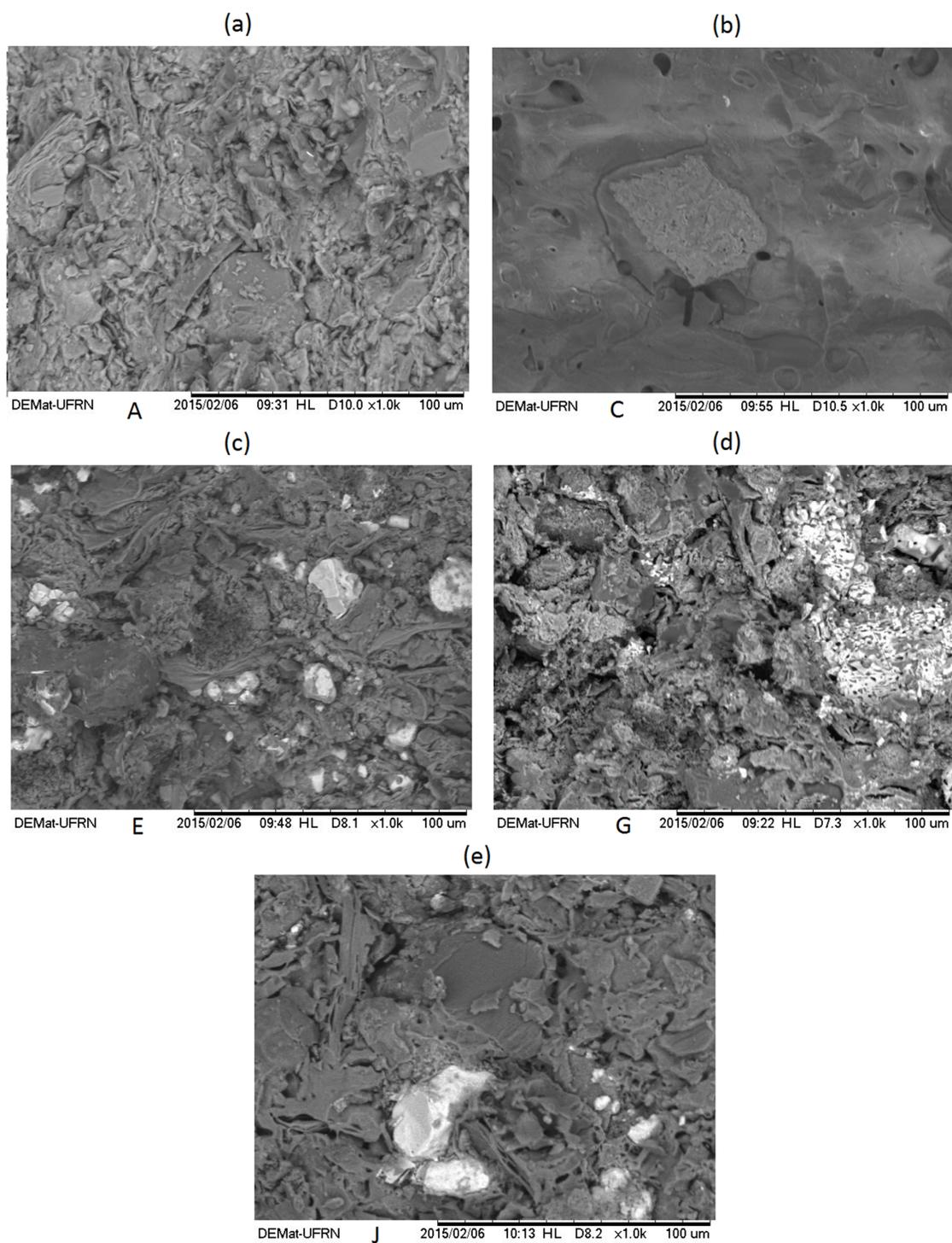
resíduo e temperatura de sinterização. As microscopias das formulações B, D, F e H, não serão apresentadas por se distinguirem das demais apenas por possuírem um patamar de queima de 2h30min, sendo 30min o patamar das formulações selecionadas. Já que os resultados mostraram que as propriedades finais não sofreram alterações significativas com a variação desse fator, foram escolhidas as amostras com o menor tempo de queima, pois diminui o tempo de produção e os gastos energéticos (variáveis relevantes na indústria). As formulações I e K também não foram apresentadas, por apresentarem nas mesmas condições da amostra J.

As micrografias das figuras 4.53 (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem às formulações A, C, E, F e I, ambas com aumento de 1000x.

Comparando-se as figuras 4.53 (a) e (b), fica claro que com o aumento da temperatura, a superfície se apresenta bem mais densa e uniforme, com um número de poros bastante reduzido, isso explica o resultado das propriedades $AA = 0,37\%$ e $TRF = 55,10\text{MPa}$ da formulação C, serem bem menores que os valores de $AA = 16,74\%$ e $TRF = 10,08\text{MPa}$ encontrados para a formulação A.

No caso das figuras 4.53 (c), (d) e (e), observa-se uma região mais clara, indicando a presença do resíduo da formulação, porém não se nota uma boa uniformidade da superfície com o aumento da temperatura, se mostrando bastante rugosa para as formulações E e G, com uma sutil diferença para a formulação J, que apresenta um pouco de uniformidade algumas regiões. Isso explica o fato dos resultados das propriedades AA e TRF das formulações E e G possuírem valores bem próximos, sendo um pouco melhores para a formulação J.

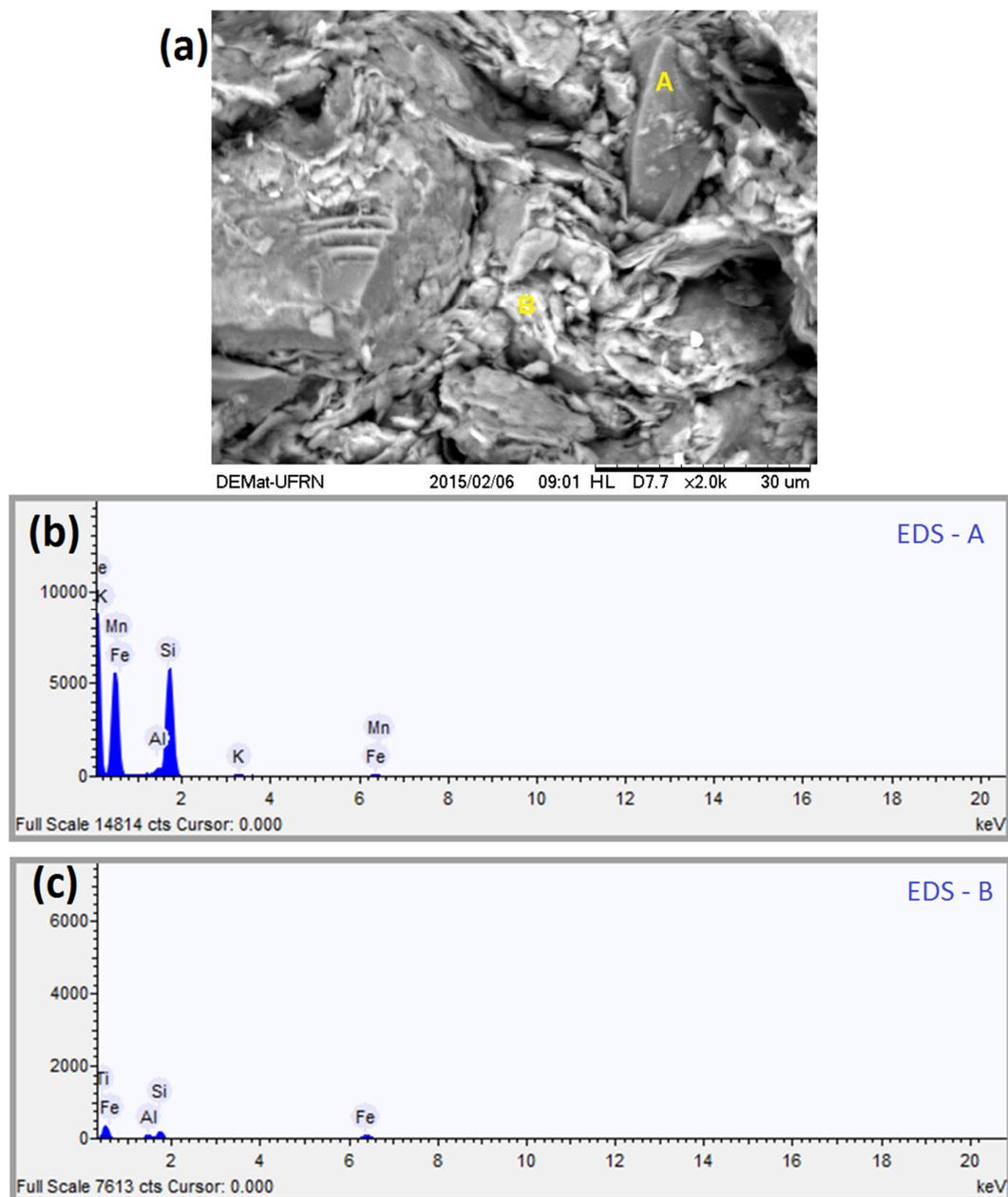
Figura 4.53 - MEV das superfícies de fratura: (a) Formulação A, (b) Formulação C, (c) Formulação E, (d) Formulação G e (e) Formulação J.



Fonte: Do autor

A Figura 4.54 (a) mostra a micrografia da formulação A com ampliação de 2000x, onde foi constatado por EDS nos pontos A, Figura 4.54 (b) e B, Figura 4.54 (c), os elementos Fe, Si, Al e K, componentes das fases de Quartzo, Ilita, Caulinita, Hematita, Anortita e Biotita, identificadas no DRX da formulação A, já apresentado na Figura 4.8.

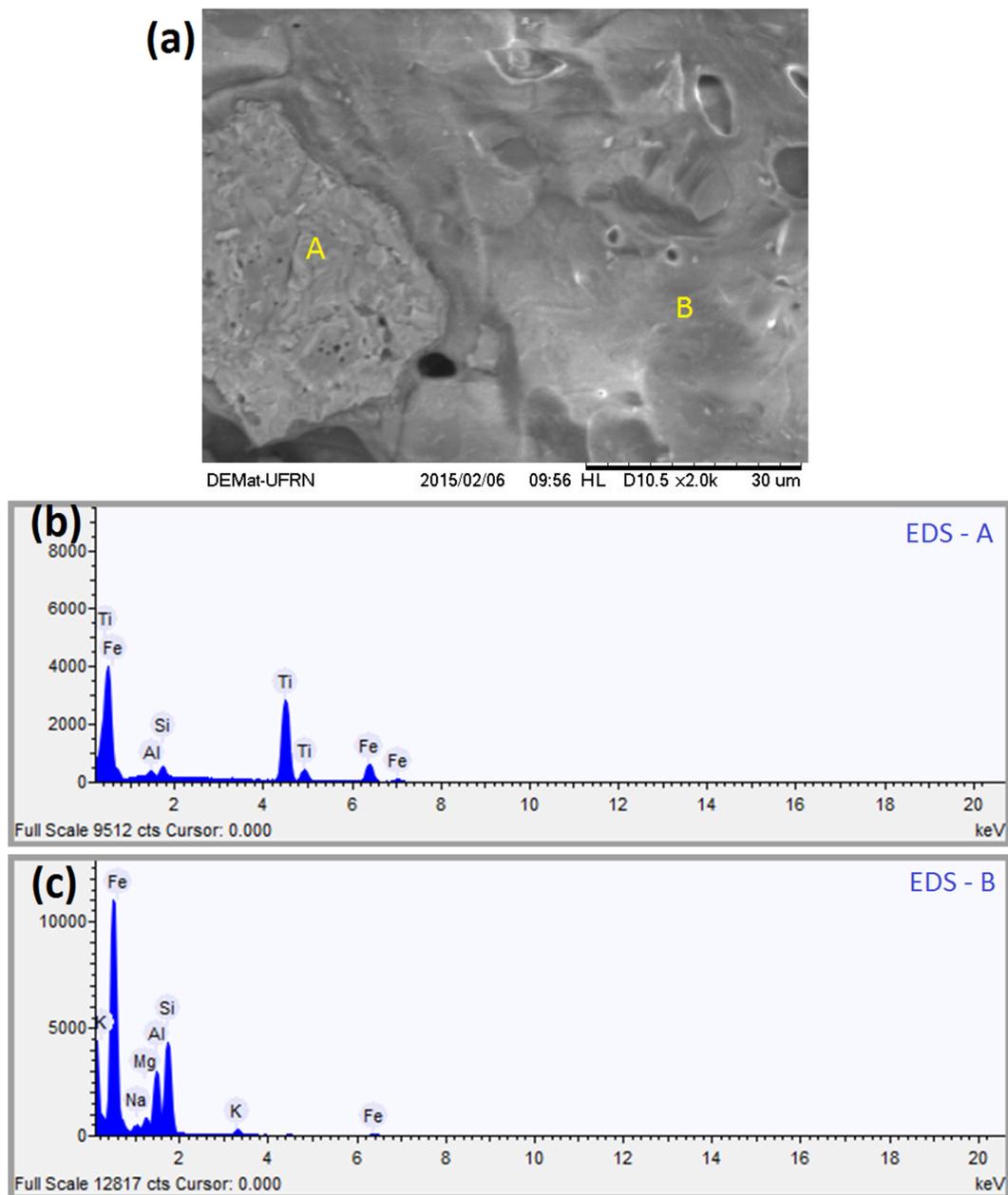
Figura 4.54 - (a) MEV das superfícies de fratura da Formulação A (b) EDS Ponto A
(c) EDS Ponto B



Fonte: Do autor

A Figura 4.55 (a) mostra a micrografia da formulação C com ampliação de 2000x, onde foi constatado por EDS nos pontos A, Figura 4.55 (b) e B, Figura 4.55 (c), os elementos Fe, Si e Al, componentes das fases de Quartzo, Ilita, Anortita e Hematita, identificadas no DRX da formulação C, já apresentado na Figura 4.8.

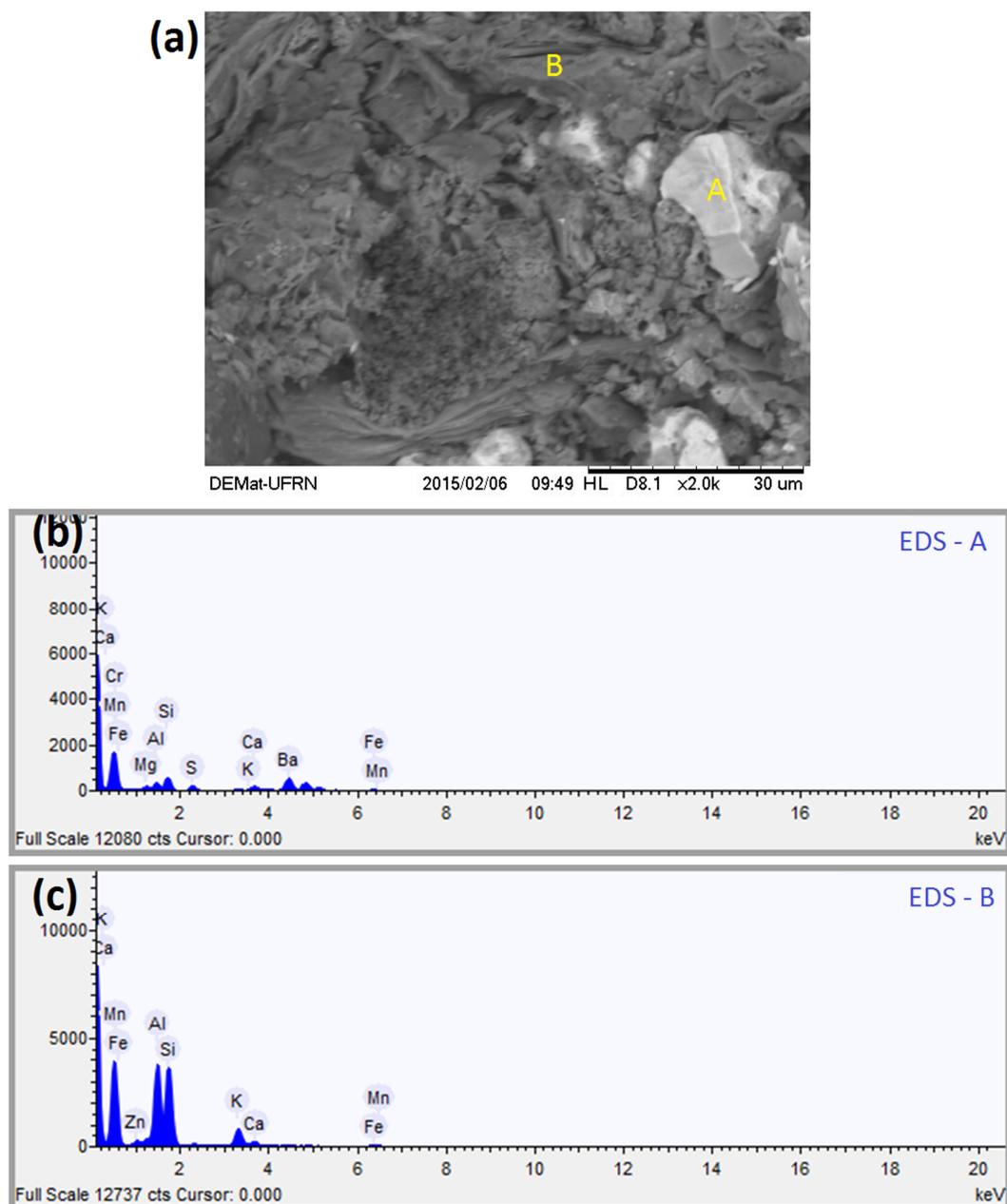
Figura 4.55 - (a) MEV das superfícies de fratura da Formulação C (b) EDS Ponto A
(c) EDS Ponto B



Fonte: Do autor

A Figura 4.56 (a) mostra a micrografia da formulação E com ampliação de 2000x, onde foi constatado por EDS nos ponto A, Figura 4.56 (b) e B, Figura 4.56 (c), os elementos Fe, Al, Si, Ca, Ba e K, componentes das fases de Quartzo, Ilita, Barita, Caulinita, Anortita, Hematita e Calcita, identificadas no DRX da formulação E, já apresentado na Figura 4.9. A presença do Ba no ponto A, confirma que as partículas claras correspondem ao resíduo, que apresenta BaO em sua composição.

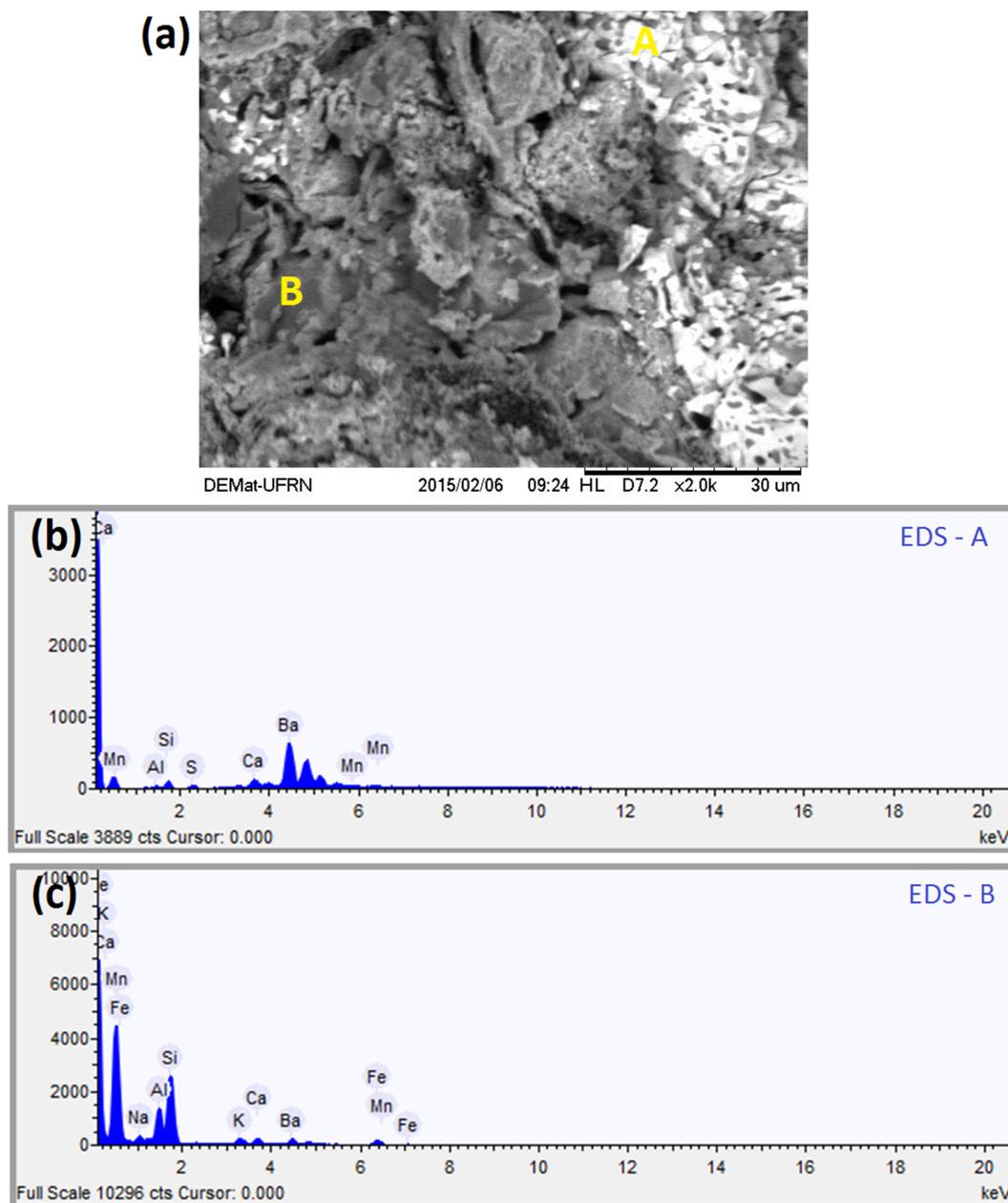
Figura 4.56 - (a) MEV das superfícies de fratura da Formulação E (b) EDS Ponto A (c) EDS Ponto B



Fonte: Do autor

A Figura 4.57 (a) mostra a micrografia da formulação G com ampliação de 2000x, onde foi constatado por EDS nos pontos A, Figura 4.57 (b) e B, Figura 4.57 (c), os elementos Al, Si, Ca, Ba, Fe e K componentes das fases de Quartzo, Ilita, Barita, Anortita, Hematita e Calcita, identificadas no DRX da formulação G, já apresentado na Figura 4.9.

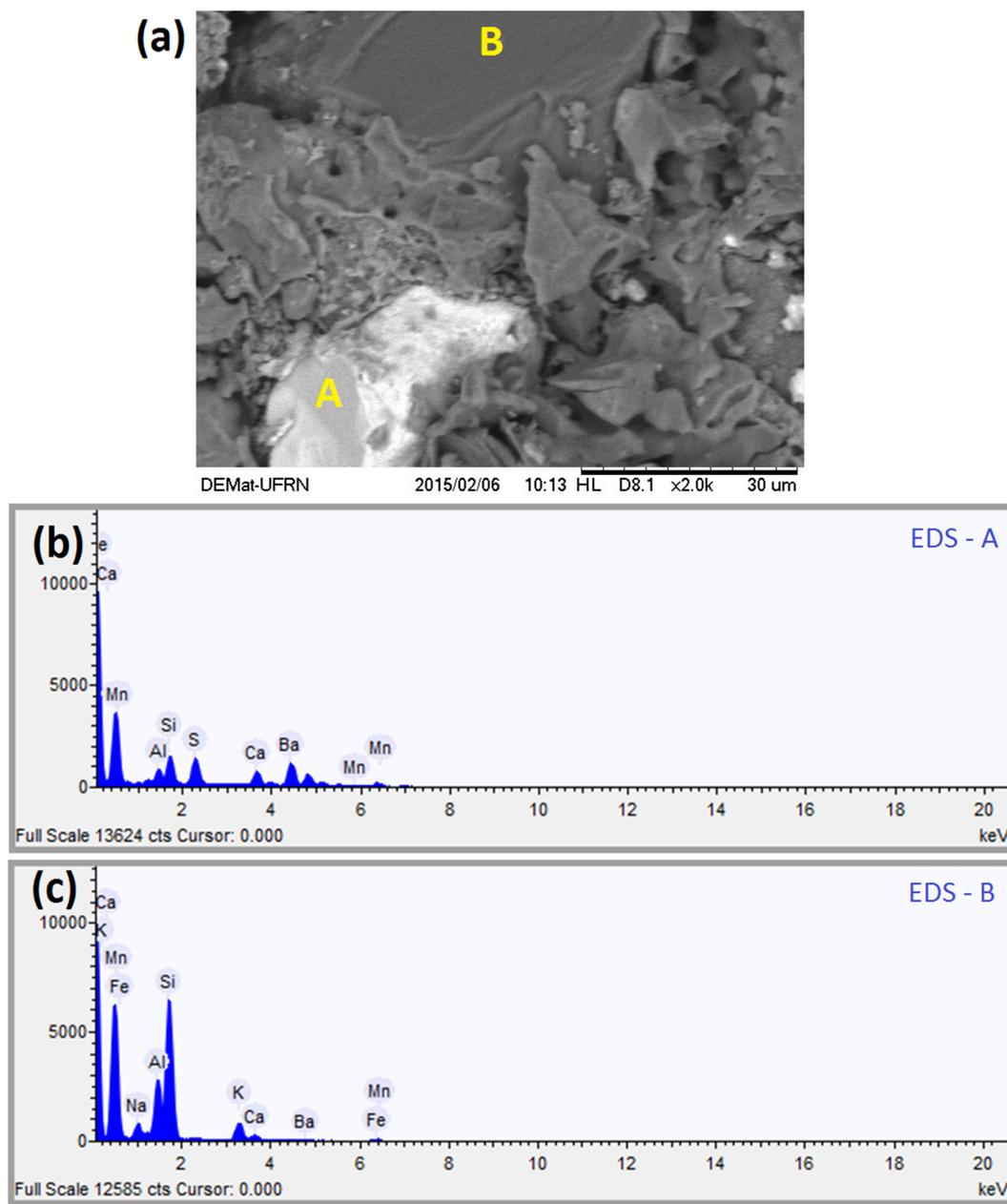
Figura 4.57 - MEV das superfícies de fratura da Formulação G (b) EDS Ponto A (c) EDS Ponto B



Fonte: Do autor

A Figura 4.58 (a) mostra a micrografia da formulação J com ampliação de 2000x, onde foi constatado por EDS nos pontos A, Figura 4.58 (b) e B, Figura 4.58 (c), os elementos Al, Si, Ca, Ba, Fe e K componentes das fases de Quartzo, Ilita, Barita, Anortita, Hematita e Calcita, identificadas no DRX da formulação J, já apresentado na Figura 4.10.

Figura 4.58 - MEV das superfícies de fratura da Formulação J (b) EDS Ponto A (c) EDS Ponto B



Fonte: Do autor

CAPÍTULO 5

5 Conclusões

5.1 Conclusões

De acordo com o experimento realizado, podemos concluir que:

- O cascalho de perfuração, desde que submetido a tratamento térmico, devido a sua elevada perda de massa verificada nas análises térmicas realizadas, pode ser utilizado para a fabricação de cerâmica vermelha;
- Todas as formulações estudadas com a incorporação do resíduo, em diferentes percentuais, possuem o valor de tensão de ruptura à flexão dentro dos padrões recomendados para a fabricação de tijolos cerâmicos maciços e furados;
- Todas as formulações estudadas com a incorporação do resíduo, em diferentes percentuais, possuem o valor de absorção de água dentro dos padrões exigidos pela norma vigente, para a fabricação de telhas cerâmicas;
- O cascalho de perfuração pode ser incorporado à massa cerâmica para fabricação de tijolo maciço e tijolo furado utilizando formulações com 40% de resíduo, temperatura de sinterização de 900 °C e patamar de queima de 30min. Para a fabricação de telhas, é possível incorporar cerca de 35% de resíduo em temperaturas em torno de 1.050 °C, e patamar de queima de 30min, ou ainda, para temperaturas mais baixas, pode-se diminuir o percentual de resíduo incorporado, de acordo com as curvas de nível para as propriedades de TRF e AA. Tais incorporações atendem aos requisitos exigidos pela norma e pela literatura, sem prejuízo às propriedades tecnológicas do produto final;
- Finalmente, pode-se concluir que o resíduo em estudo, denominado cascalho de perfuração, apresenta um grande potencial de aplicação em produtos da cerâmica vermelha, representando uma possibilidade de

economia na fabricação de tijolos maciços, tijolos furados e telhas, bem como atende a uma demanda de sociedade mais sustentável, diminuindo os impactos ambientais ocasionados pelo resíduo, utilizando como matéria-prima um material que não possuía um destino final útil.

5.2 Recomendações

Para estudos futuros, este trabalho recomenda-se:

- Avaliar a incorporação do resíduo em percentuais diferentes, acima de 40%, bem como em temperaturas e patamares de queima diferentes dos estudados nessa pesquisa;
- Avaliar a possibilidade de incorporação do resíduo em cerâmica para revestimento;
- Analisar a incorporação de resíduos gerados por perfurações de poços de petróleo em outras regiões, devido à diferenciada estratigrafia do solo;
- Analisar a incorporação de resíduos gerados por perfurações que utilizem outros tipos de fluido (à base de óleo ou à base de ar);
- Incorporar o resíduo na matriz cerâmica, variando outros fatores tais como carga de prensagem e taxa de aquecimento;
- Avaliar a incorporação do resíduo em diferentes materiais de construção, como na produção de argamassas.

Referências Bibliográficas

ABNT (1986): **NBR 6457 – Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização.** Rio de Janeiro.

ABNT (1984): **NBR 6459 – Solo - Determinação do limite de liquidez.** Rio de Janeiro.

ABNT (1984): **NBR 7180 – Solo - Determinação do limite de plasticidade.** Rio de Janeiro.

ABNT (2004): **NBR 10004 – Resíduos Sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro.

ABNT (2004): **NBR 10005 – Lixiviação de Resíduos – Procedimento.** Rio de Janeiro.

ABNT (2004): **NBR 10006 – Solubilização de Resíduos – Procedimento.** Rio de Janeiro.

ABNT (2004): **NBR 10007 – Amostragem de Resíduos.** Rio de Janeiro.

ABNT (2005): **NBR 15270-1 – Componentes cerâmicos. Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos.** Rio de Janeiro.

ABNT (2005): **NBR 15270-2 – Componentes cerâmicos. Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural – Terminologia e requisitos.** Rio de Janeiro.

ABNT (2005): **NBR 15270-3 – Componentes cerâmicos. Parte 3: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação – Métodos de ensaio.** Rio de Janeiro.

ABNT (2009): **NBR 15310 – Componentes cerâmicos – Telhas – Terminologia, Requisitos e Métodos de ensaio.** Rio de Janeiro.

ABC. **Associação Brasileira de Cerâmica.** (2011). Disponível em www.abceram.org.br e acessado em 4 de dezembro de 2014.

ACCHAR, Wilson. (2010): **Estruturas e propriedades de materiais cerâmicos.** EDUFRN, Natal/RN. 146p.

AL-ANSARY, M. S.; AL-TABBAA, A (2007): **A comparison of Stabilised/Solidified Mixes of Model Drill Cuttings Based on the North Sea and Sea Areas**. SPE Publication 106799. SPE E&P Environmental and Safety Conference held in Galvesion, Texas, U.S.A., 5-7 March.

ANFACER. **Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos**. Disponível em www.anfacer.org.br e acessado em 4 de dezembro de 2014.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (2015): **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**.

AVELINO, K. A. R., (2013): **Estudo da Potencialidade da Incorporação de Resíduo de Granito e da Queima da Casca do Café em Cerâmica Vermelha**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 81 p.

BABISK, M. P., F. W. H. Vidal, W. S. Ribeiro, M. C. Aguiar, M. C. B. Gadioli e C. M. F. Vieira. (2012): **Incorporação de Resíduo de Quartzitos em Cerâmica Vermelha**. HOLOS. ISSN 1807 – 1600.

BARROS NETO, Benício de, Spacino, I. S., Bruns, R. E. (2010): **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman. 414p.

BEZERRA, A. A. M. (2013): **Extração de Óleo e Cálcio Utilizando Tensoativo Iônico**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 78 p.

CALDAS, T. C. C. (2012): **Reciclagem de Resíduo de Vidro Plano em Cerâmica Vermelha**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytaazes. 89 p.

CALLISTER JR., William D. (2002): **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 2ª Ed. LTC Editora, Rio de Janeiro, RJ.

CARDOSO, A. P. (1995): **Tecnologia da cerâmica vermelha do Norte do Paraná aplicada na produção de componente para alvenaria estrutural**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Carlos. 139 p.

CASAGRANDE M. N., (2002): **Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento.** Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais.

CHEN, T.; KUNG, U.N.C.; LINS, S. (2007): **An Innovative Utilization of Drilling Wastes as Building Materials.** SPE Publication 106913. PRE E&P Environmental and Safety Conference held in Galvesion, Texas. U.S.A.

CHIH-HUANG WENG; DENG-FONG LIN; PEN-CHI CHIANG (2003): **Utilization of sludge as brick materials.** Advances in environmental research. p.679-685.

CRUZ, F. J. R. (2012): **Utilização de Cinza de Aveloz de Fornos Cerâmicos para Produção de Tijolos e Telhas.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru. 76 p.

DANIEL, C. R. A. (2006) **Estudo do processo de produção de telhas cerâmicas através de um experimento “trip-plot” envolvendo misturas.** Monografia de Graduação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN.

DE FARIA, K.C.P.; Gurgel, R.F.; De Holanda, J.N.F (2012): **Influência da adição de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha.** Revista Matéria, ISSN 1517-7076 artigo 11476, pp.1054-1060.

EL-MAHLLAWY, M. S.; OSMAN, T. A. (2010): **Influence of Oil Well Drilling Waste on the Engineering Characteristics of Clay Bricks.** Raw Building Materials Technology and Processing Research Institute. Housing and Building National Research Center, Egypt. Journal of American Science.

FIALHO, P. F. (2012): **Cascalho de perfuração de poços de petróleo e gás. Estudo potencial de aplicação em concreto.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. 192 p.

GAUTO, M. A. (2011): **Petróleo S.A – Exploração, produção, refino e derivados.** Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda.

GRIM, R. E. (1953): **“Clay Mineralogy”** 1ª ed, Mc. Graw-Hill Book Company, New York.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. S. (2007): **Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta.** 4º PDPETRO, Campinas, SP.

INT – Instituto Nacional de Tecnologia (2012): **Panorama da Indústria de Cerâmica Vermelha no Brasil.** Programa de Eficiência Energética en Ladrilleras Artesanales de America Latina Para Mitigar el Cambio Climaticos. Rio de Janeiro.

LEONARDO, S.A.; STEGEMANN, J.A. (2010). **Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings.** Journal of Hazardous Materials. V. 174. P. 463-472.

MARTINS, B. E. D. B. S. (2014): **Avaliação da Influência do Coagulante Contido no Lodo Gerado na ETA em Corpos Cerâmicos.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado.

MEDEIROS, E. L. M. (2010): **Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA.** Universidade de Brasília. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil.

MEDEIROS, L. C. (2010): **Adição de cascalho de perfuração da bacia potiguar em argilas para uso em materiais cerâmicos: influência da concentração e temperatura de queima.** Universidade Federal do Rio grande do Norte. Dissertação de Mestrado.

MEDEIROS, L. C. (2014): **Cascalho de perfuração da bacia potiguar como matéria-prima no desenvolvimento de massa cerâmica para revestimento.** Universidade Federal do Rio grande do Norte. Tese de Doutorado.

MELCHIADES F. G.; DEL ROVERI C.; SOTÉIRO J.; SILVA L. L.; BOSCHI A. O. (2001): **Controle dimensional e do formato de revestimento cerâmico.** Parte I: Dimensões, Cerâmica Industrial.

MENESES, C. G.; PAULA, G. A. (2014): **Avaliação do Resíduo de Cascalho de Perfuração de Poços de Petróleo da Bacia Potiguar e Alternativas para sua Destinação e Reaproveitamento.** rUnPetro. Ano 3, n. 1, p. 29-38, out.2014/mar.2015 ISSN 2316-668.

MONTGOMERY, D.C. (1991): **Diseño y análisis de experimentos.** Traduzido por Jaime Delgado Saldivar. México, Iberoamérica.

NEVES, G. A.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. C. (2002): **O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n2, p. 303-313.

NEIVA, Jucy. (1974): **Conheça o petróleo**. 3 ed. rev. e atual. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico; Brasília, INL. 132p.

OLIVEIRA, M. R. C. (2001): **Caracterização, classificação e reciclagem do resíduo sólido “Pó de balão”, gerado na indústria siderúrgica de ferro gusa - Não integrada a carvão vegetal - seu aproveitamento tecnológico na fabricação de tijolos cerâmicos vermelhos para uso na construção civil. Estudo de um caso na região de Sete Lagoas**. Universidade Federal de Ouro Preto. Dissertação de Mestrado.

PARANHOS, R. J. S. P. (2010): **Aproveitamento de Resíduos de Cinza da Cana de Açúcar em Massas Cerâmicas**. UFRN. Dissertação de Mestrado.

PIANCA, B. J. (1977): **Manual do construtor**. 9 ed. Porto Alegre: Globo. C 1. 169 p.

PIRES, P. J. M, (2009): **Utilização de Cascalho de Perfuração de Poços de Petróleo para a Produção de Cerâmica Vermelha**. Tese de Doutorado. Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

REED, J. S. (1995): **Principles of ceramic processing**. 2^a. Ed. John Willey & Sons. New York – USA.

RODRIGUES, M. I. (2005): **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamento**. 1^a Ed. Casa do Pão. Campinas – SP.

SANTOS, P. S. (1989): **Ciência e Tecnologia de argilas**. Vol. 1, 2^a Ed. Edgard Blücher Ltda. São Paulo, SP. 480p.

SILVA, J. B. (2008): **Avaliação da potencialidade dos Resíduos de gesso de revestimento incorporados em formulações de massas cerâmicas**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tese de Doutorado.

Massas CerâmicasSILVA, M. G. (2012): **Avaliação da incorporação combinada dos resíduos de cascalho de perfuração de poço petrolífero e de polimento do porcelanato em cerâmica vermelha**. UFRN. Tese de Doutorado.

SILVA, W. P. N. (2012): **Estudo dos Parâmetros da Extração de Fenol de Efluentes Aquosos por um Tensoativo Não Iônico**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 130 p.

THOMAS, J. E. (2001): **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Editora Interciência. Rio de Janeiro, RJ.

TOMAZETTI, R. R. (2003): **Análise da Produção de Cerâmica Vermelha na Região Central do Estado do Rio Grande do Sul. 2003**. 190f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

VAN VLACK, L. H. (1973): **Propriedades dos materiais cerâmicos**. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, SP.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F.; PINATTI, D. G. (2000): **Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ**. Cerâmica vol. 46, nº 297.

Anexos

ANEXO 1 – Distribuição F de Snedecor a 5% (p=0,05)



Distribuição F de Snedecor a 5% (p=0,05)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	30	40	60	120	
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,42	19,43	19,43	19,44	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,71	8,70	8,69	8,67	8,66	8,62	8,59	8,57	8,55
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,86	5,84	5,82	5,80	5,75	5,72	5,69	5,66
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,62	4,60	4,58	4,56	4,50	4,46	4,43	4,40
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,94	3,92	3,90	3,87	3,81	3,77	3,74	3,70
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53	3,51	3,49	3,47	3,44	3,38	3,34	3,30	3,27
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24	3,22	3,20	3,17	3,15	3,08	3,04	3,01	2,97
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03	3,01	2,99	2,96	2,94	2,86	2,83	2,79	2,75
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,86	2,85	2,83	2,80	2,77	2,70	2,66	2,62	2,58
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,74	2,72	2,70	2,67	2,65	2,57	2,53	2,49	2,45
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,62	2,60	2,57	2,54	2,47	2,43	2,38	2,34
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55	2,53	2,51	2,48	2,46	2,38	2,34	2,30	2,25
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,46	2,44	2,41	2,39	2,31	2,27	2,22	2,18
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,40	2,38	2,35	2,33	2,25	2,20	2,16	2,11
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,35	2,33	2,30	2,28	2,19	2,15	2,11	2,06
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,33	2,31	2,29	2,26	2,23	2,15	2,10	2,06	2,01
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,27	2,25	2,22	2,19	2,11	2,06	2,02	1,97
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26	2,23	2,21	2,18	2,16	2,07	2,03	1,98	1,93
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22	2,20	2,18	2,15	2,12	2,04	1,99	1,95	1,90
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20	2,18	2,16	2,12	2,10	2,01	1,96	1,92	1,87
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,15	2,13	2,10	2,07	1,98	1,94	1,89	1,84
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15	2,13	2,11	2,08	2,05	1,96	1,91	1,86	1,81
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,11	2,09	2,05	2,03	1,94	1,89	1,84	1,79
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,09	2,07	2,04	2,01	1,92	1,87	1,82	1,77
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,07	2,05	2,02	1,99	1,90	1,85	1,80	1,75
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08	2,06	2,04	2,00	1,97	1,88	1,84	1,79	1,73
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,04	2,02	1,99	1,96	1,87	1,82	1,77	1,71
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,05	2,03	2,01	1,97	1,94	1,85	1,81	1,75	1,70
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,84	1,79	1,74	1,68
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,92	1,90	1,87	1,84	1,74	1,69	1,64	1,58
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,84	1,82	1,78	1,75	1,65	1,59	1,53	1,47
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,78	1,75	1,73	1,69	1,66	1,55	1,50	1,43	1,35

Tabela 5: Quantis da Distribuição F para probabilidade $p = P[F \geq F_{\alpha}] = 0,05$. Graus de liberdade do numerador dado no topo e do denominador na margem esquerda.